

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子機器用析出型銅合金における析出組織制御ならびに合金設計
Title(English)	
著者(和文)	藤原英道
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3410号, 授与年月日:2000年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:里 達雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3410号, Conferred date:2000/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

電子機器用析出型銅合金における析出組織制御ならびに合金設計

古河電気工業株式会社

藤原 英道

論文構成

1 章. 緒論	1
2 章. 電子機器用析出型銅合金における析出組織変化および添加元素の影響	
1. はじめに	6
2. 実験および解析方法	8
2-1. 実験試料	
2-2. 実験方法	
3. 結果および考察	11
3-1. Cu-Fe合金の析出挙動におよぼす時効条件およびりん量の影響	11
3-2. Cu-Cr系合金の固溶量の及ぼす析出挙動への影響	36
3-3. Cu-Ni-Si合金系合金における合金添加量の影響	47
3-4. 析出型銅合金の時効析出の特徴について	70
4. 小括	75
3 章. 電子機器用析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織変化および材料特性	
1. はじめに	79
2. 実験方法	80
2-1. 熱間圧延過程における析出挙動および組織変化	80
2-2. 冷間圧延、焼鈍過程における析出挙動および組織変化	81
3. 結果および考察	83
3-1. 熱間圧延過程における析出挙動および組織変化	83
3-2. 冷間圧延、焼鈍過程における析出挙動および組織変化と材料特性	100
4. 小括	125
4 章. 析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織の予測モデル	
1. はじめに	128
2. 熱間圧延工程における析出量予測モデル	129
2-1. 計算に用いたモデル及び評価方法	129
2-2. 熱間圧延過程における析出量予測モデル結果および評価結果	135
3. 冷間圧延・焼鈍工程における析出および組織予測モデル	145
3-1. 計算モデルおよび実験方法	145
3-2. 析出および組織予測モデル計算結果および評価結果	154
4. 小括	170
5 章. 析出型銅合金の製造プロセスにおける材料特性の予測モデル	
1. はじめに	172
2. 解析および実験方法	172
2-1. 析出型銅合金における強化機構について	172
2-2. 実際の材料における材料特性の求め方	174
2-3. 評価方法	175
3. 結果および考察	176
3-1. 計算パラメータ	176
3-2. 強度計算のルーチン	178
3-3. 実測値と計算値との比較	178
4. 小括	188

6 章. 結晶学的方位関係を考慮した析出型銅合金の設計	
1. はじめに	190
2. 実験および解析方法	190
2-1. 母相中での析出相存在状態の予測計算法	190
2-2. 析出状態からの析出硬化能の解析	193
3. 結果および考察	196
3-1. フィッティング計算による化合物選定結果	196
3-2. 計算による晶癖面と実際の晶癖面との比較	196
3-3. 各化合物による析出硬化能の計算および実験による評価	197
3-4. 析出相と母相の晶癖面を決定する因子について	198
3-5. 析出相結晶構造に基づく銅合金設計手法	199
4. 小括	209
7 章. 合金設計ならびにプロセス設計技術を用いた高強度高導電性析出型銅合金の開発	
1. はじめに	210
2. 析出型銅合金開発の考え方およびその手法	210
2-1. 合金設計手法に基づく合金組成および製造条件決定のアルゴリズム	210
2-2. 析出相設計に基づく合金開発	210
3. 結果および考察	211
3-1. 合金設計手法に基づく合金組成および製造決定	211
3-2. Cu-Ni-Co-Si合金開発への析出相設計技術の応用例	212
4. 小括	222
8 章. 総括	223
謝辞	226

1 章. 緒論

近年、コンピュータをはじめとする電子機器の発展はめざましく、それらに用いられる半導体素子の生産量も年々増加している。半導体素子は、大きく分けると、中枢になる半導体チップ、半導体チップと基板を電氣的に接続するリードフレーム、およびケース材となる樹脂もしくはセラミックスから構成され、その中でリードフレーム材には、半導体チップの放熱板および基板との接続時のコネクタとしての特性が要求されることから高導電性、高強度が要求され、さらにその要求は高まっており、時効性の析出型銅合金が多く用いられるようになった。現在多く用いられているリードフレーム材料としてはFig. 1-1 に示したように、導電率と強度のバランスに優れたCu-Fe-P系、Cu-Cr系や、強度特性を重視したCu-Ni-Si系合金などがある⁽¹⁻¹⁾。

これらの析出型銅合金はFig. 1-2に示したように溶解鑄造、熱間圧延、冷間圧延と焼鈍工程の組み合わせからなる工程で製造されることが一般的である。これらの工程においては、加熱される工程が多く含まれていることから、製造工程中に析出や組織変化を伴うことが多く、製造工程中でそれらの制御を行うことが必要であり、工程設計には多くの実験の積み重ねが不可欠とされてきた。

一方で、コンピュータの中央演算素子(MPU)の高性能化にともないFig. 1-3にて示したリードフレームの構造のファイン化が進み、非常に精密な加工がなされるようになったため、スタンピング加工によるリードフレームへの成形性、素子としてアセンブリされた後の基板へのマウント性、素子としての放熱特性などについて、現在用いられている合金系と比較して、さらに優れた特性が要求されるようになった。具体的には、リードフレームへの成形性および基板へのマウント性を改善を目的とした引張り強さの向上と、素子からの発熱放散性を改善することを目的とした熱伝導率の向上が要求される。なお、室温近傍における熱伝導率は電気伝導率に比例するため、Fig. 1-1にも示しているように電気伝導率がその代用特性として用いられている。

そのような状況の中で、従来開発が行われていた合金系において、実験的手法に基づく成分量の最適化、製造工程条件の見直しなどにより、合金特性の改良が行われているが、その一方で従来にない新しい特性を持つ次世代合金の開発が望まれている。

本研究の最終的な目的は、新しい電子機器用合金の開発を行うにあたり、製造プロセスの最適化による高性能化ならびに新しい合金系に注目した組成探索を行うことが不可避であることから、合理的に両者を進めるためにシミュレーション的手法を導入することにより、析出型銅合金のプロセス設計および合金設計を組み合わせる一つのシステムとすることにある。プロセス設計技

術の開発においては、析出型合金の析出現象あるいは組織変化現象に着目し、それらの挙動を解析することによって、析出型合金のより優れた特性を引き出す工程を設計するために析出現象や組織変化現象において必要な制御パラメータを導きだし、計算手法を活用した製造プロセスの最適化設計が可能な技術を開発する。一方、新しい析出型合金の設計においては、既存の電子機器用銅合金における析出相および析出状態の特徴に注目し、結晶方位学的見地にに基づき、計算的手法による合金系の探索を行い、強度特性ならびに導電特性に優れた合金設計技術を開発し、次世代合金開発に展開する。

2章においては、3種類の実用析出型合金系、つまり析出相が溶質元素を主とした固溶体であり、時効硬化性が小さいCu-Fe系、比較的高い導電性を示すCu-Cr系、析出相が化合物相であり、高い析出硬化性を示すCu-Ni-Si系において、各合金系の析出現象における特徴を時効過程における析出量の変化および析出硬化性の面から実験的に明確にすることによって、析出型銅合金の析出現象制御に必要なパラメータを導出した。

さらに、各合金の析出挙動を十分に理解する上で、Cu-Fe系合金では微量のりん添加および溶体化条件の影響、Cu-Cr系合金では析出硬化に寄与する時効前の固溶りん量の影響、Cu-Ni-Si合金ではニッケルとシリコンの添加量と組成比の析出現象に対して与える影響について、詳細を調べた結果についてまとめた。

3章では、析出型銅合金の特性が決定される製造プロセスにおける析出組織の変化現象を上記3種類の合金系にて解析した。析出型銅合金は、連続もしくは半連続溶解鑄造工程により合金インゴットとされ、析出成分の溶体化が起こる温度域まで加熱、均質化された後、熱間圧延工程と冷間圧延による成形と、焼鈍による特性制御が行われる。熱間圧延工程は連続冷却過程で加工される工程であることから、製造条件によって組織変化や析出現象が大きく異なってくると考えられる。一方、冷間焼鈍工程では、冷間加工による加工硬化と焼鈍による析出および再結晶現象を伴うため、条件の組み合わせによって最終特性が大きく変化すると考えられる。従って、析出型銅合金の特性を制御するためには、熱間圧延工程および冷間圧延、焼鈍工程における析出、組織の変化現象を十分に解析する必要がある。熱間圧延工程においては、組織変化と析出挙動との関係について、Cu-Fe合金を用いて解析した結果を示した。次工程となる冷間圧延、焼鈍工程については、3種類の合金を用いて冷間加工の及ぼす析出現象への影響および析出状態の及ぼす組織変化現象への影響について調べ、合金系に依存したパラメータならびに製造工程パラメータと強度特性の関係を解析した。

4章では、2章および3章において導きだされたパラメータに基づき、熱間圧延過程および冷間圧延過程における析出現象および組織変化現象の予測モデルを作成し、計算結果と実験結果とを対応させ、その妥当性について検討した結果を示した。熱間圧延工程においては非等温過程で物性的変化を伴うため、非等温過程における計算手法が必要とされる。また、熱間圧延過程において生成する高温析出物は粗大であり、冷間圧延・焼鈍過程における析出強化に直接的に寄与しないと考えられる。従って、熱間圧延工程における予測モデルとしては、熱間圧延時の析出を抑制するための条件と熱間圧延条件に応じた析出状態もしくは溶質固溶量の予測が必要と考えられるため、熱間加工の加工歪みの影響を考慮し、等温時効データより加算的手法を用いて析出量を予測する手段についての検討結果と妥当性について示した。冷間圧延、焼鈍過程における析出、組織予測には、合金最終特性に直接的に結びつく詳細な組織データならびに熱間圧延工程後の溶質固溶量が必要なパラメータとなるため、析出の核生成挙動および成長挙動、さらに再結晶挙動を組み合わせたモデルを構築し、モデル計算結果と実験結果と比較して、その結果についてまとめた。

5章では4章で得られた析出および組織状態に基づき、強度特性を予測するモデルについて検討した。析出型銅合金の強度特性は、マトリックスの固溶溶質組成と金属組織、ならびに析出相の特性および分布状態によって決定される。従って、析出組織予測モデルによって析出組織状態と固溶溶質組成が得られると、上記した組織的因子を材料強度学的に加工硬化、固溶強化、結晶粒微細化強化、析出強化などの強度的因子として置き換えることが可能となる。実用合金におけるモデル計算結果と実験結果の比較検討を降伏強さで表される強度特性に対して行い、その妥当性について示した。

6章では、析出型銅合金の開発において、最も重要となる合金構成元素を決定するための手法およびその手法を用いて選定された合金系について示している。4章から5章においては、既存合金の製造プロセス設計を主体に進めた結果を示しているが、従来にない新規組成の合金開発を行うためには、上記組織および特性のシミュレーション技術に加えて、新しい合金系の選定技術が必要となる。そこで、マトリックスと析出相の結晶学的関係に基づき、硬化に寄与する析出相を有する合金系を選定する手法について検討し、得られた計算結果と実験結果との対応について示した。

7章には、上記した6章の合金設計技術を活用して選定された合金系において、4章で示した析出組織予測モデルならびに5章において示した強度予測モデルを用いて、高強度高導電性を有する新規電子機器用銅合金の工程設計を行ったプロセスと開発された合金系の特性について示した。

8章においては、本研究によって得られた結論を総括して示し、電子機器用析出型銅合金における合金設計ならびに工程設計についての技術的課題についてまとめた。

1章文献

(1-1) 日本伸銅協会編：銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版)，469

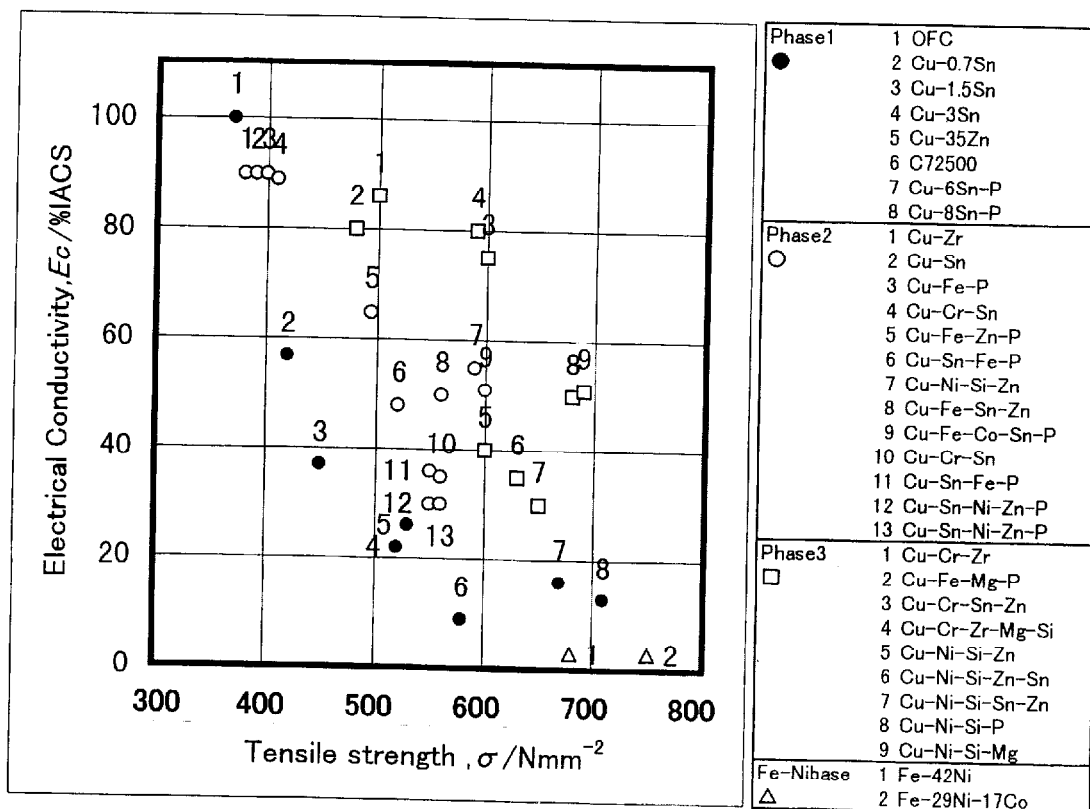


Fig.1-1 Relationship between tensile strength and electrical conductivity in the materials used for electrical conductor.

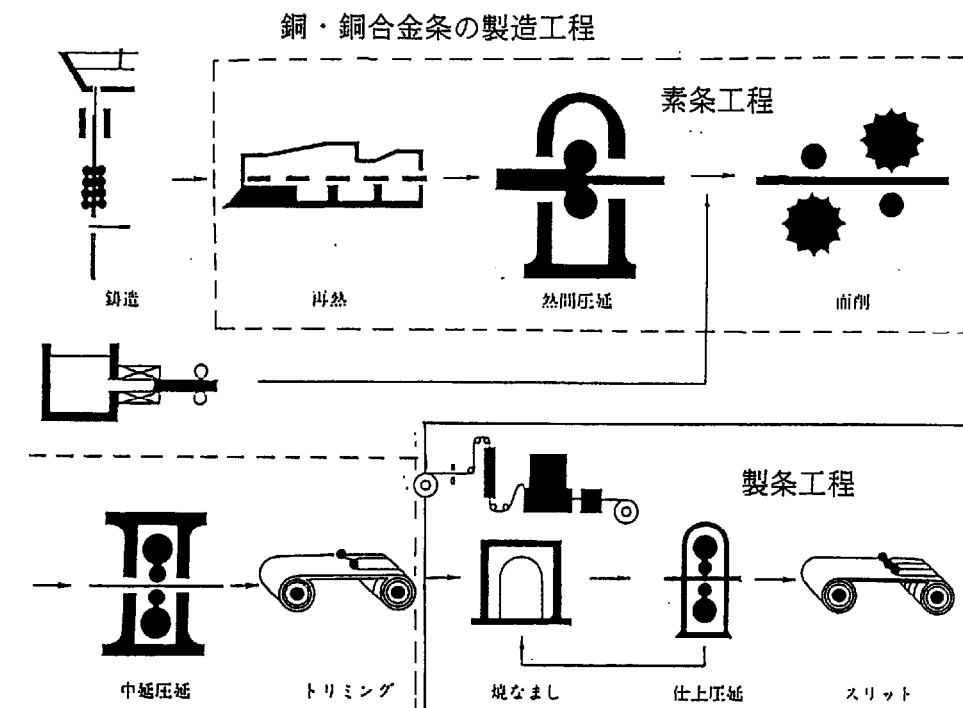
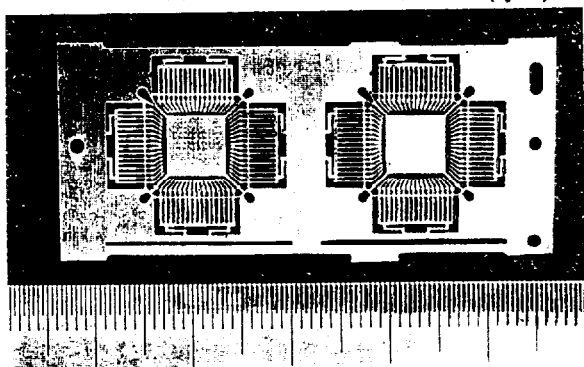


Fig. 1-2 Manufacturing process of copper alloys used for electronic device.

スリット加工・梱包された銅合金条



スタンピング加工により、リードフレーム加工された銅合金条(QFP)



半導体マウント→ワイヤボンディング→樹脂モルディング→QFP

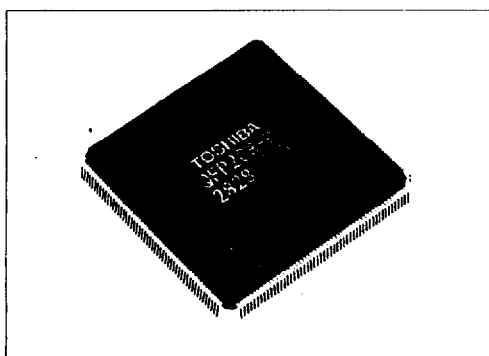


Fig.1-3 Photographs of copper alloy sheets after slitting treatment ,lead frames after stamping treatment, and semiconductor device (QFP).

2章. 電子機器用析出型銅合金における析出組織変化および添加元素の影響

1. はじめに

電子機器用析出型銅合金の製造工程設計を行うためには、製造工程における特性の変化を特徴づける析出挙動を把握しておくことが必要である。析出型銅合金は、製造プロセスにおいて熱間圧延、冷間圧延、焼鈍工程を経るため、最適な実用特性を引き出すためには、時効挙動およびその速度論的特徴を把握しておくとともに、合金元素量の影響や微量の添加元素の影響等を細部にわたって解析しておく必要がある。

本章では、実用化されている合金の中で、導電率と強度のバランスに優れるCu-Fe系、高い導電率を示すCu-Cr系、高強度で多ピンリードフレームに用いられるCu-Ni-Si系析出型合金において、析出挙動の現象の特徴および速度論的解析結果に基づいて合金元素量の影響、微量添加元素の影響を述べる。

Cu-Fe系合金において、溶体化処理を行った後、時効処理を行うと母相に整合な γ -Feを生成することが報告されており、これらの析出相は合金の耐熱性を向上させることが知られている⁽²⁻¹⁾、⁽²⁻²⁾。この合金系に対して、従来より、溶体化処理時に導入され凍結された過剰空孔が、焼入れ処理の際、クラスターを生成し、時効過程における析出挙動に影響をもたらすこと⁽²⁻³⁾や、微量に添加されたりんが鉄と化合物を形成し、時効硬化性に影響をもたらすこと⁽²⁻⁴⁾などが報告されており、析出現象を制御するうえで、脱酸材として含まれる微量なりんが析出挙動に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで、りん量の異なるCu-Fe合金を用いて、析出挙動に対する時効条件および溶体化条件の影響を調べた。なお、Cu-Fe系合金においては、2mass%以上では、1273K近傍まで加熱しなければ単相化しない⁽²⁻⁵⁾ばかりではなく、鉄晶出物を生成して電子機器用銅合金としての実用特性を阻害するため、鉄固溶量の変動の影響を小さくしてしかも溶体化条件の影響を詳細に解析するために、1173K以上で単相化しうる1mass%Fe組成を選定した。

Cu-Cr系合金は溶体化、時効処理によって、 κ 相が析出し、高い導電率を示す合金としての特徴を持っている。従来、0.3mass%から1mass%を添加した合金における析出挙動に及ぼす κ 相量の影響については報告されている⁽²⁻⁶⁾。しかしながら、溶体化処理によって1次固溶体中に固溶しうる κ 相量は、Hansenの状態図⁽²⁻⁷⁾より0.3mass%と考えられるため、過剰な κ 相は晶出物となり、析出相として寄与しないばかりでなく、電子機器用合金として使用する場合に実用特性に悪影響を及ぼすと考えられる。実用的には溶体化処理時に固溶しうる κ 相量の組成範囲での析出挙動に及ぼす κ 相添加量の影響を明確にすることが必要である。そこで、溶体化処理時に固溶可能な κ 相添加量

範囲にある添加量が0.23%Cr材および0.3% Cr材を用いて析出挙動の解析を行ない、時効条件およびCr量の影響について解析を行った。

Cu-Ni-Si系合金は、時効処理によって著しく強度が上昇するため、高強度銅合金として電気電子部品材料に用いられており、今後とも一層の高性能化のために種々の検討が行われていくものと考えられる。本合金系を時効した際の析出相として、Corsonら⁽²⁻⁸⁾はNi₃Siを、北風ら⁽²⁻⁹⁾はNi₅Si₂などを報告しており、また、析出状態制御のために擬2元系状態図⁽²⁻¹⁰⁾や析出物とマトリックスの方位関係⁽²⁻¹¹⁾なども一部解析がなされているが、実用組成域で存在する析出相の結晶構造や析出相と母相との結晶学的方位関係、およびそれに基づく析出強化のメカニズムなどの解析に関しては課題が残されており、析出挙動を考慮した最適組成の検討は充分になされていないのが現状である。そこで、ニッケル量、シリコン量の異なる各種組成合金において、各種温度にて時効挙動および析出相の解析を行い、合金組成の析出進行過程および析出硬化挙動に対する影響、ならびに析出相の結晶構造および析出形態について検討を進めた。

2. 実験および解析方法

2-1. 実験試料

2-1-1. Cu-Fe合金試料

鉄を1mass%含有する実用Cu-Fe系合金においてりんを0.001~0.033mass%までの範囲で添加した。それらの化学組成をTable2-1に示す。実験に用いた試料は、連続鑄造によって作製した鑄塊より、デンドライト間隔50 μ m部を20mm $\times$ 20mm $\times$ 20mmに切り出したものを用いた。

2-1-2. Cu-Cr合金試料

15mass%Cr母合金および電気銅を原料として、Cr添加量を調整し溶製したCu-Cr合金を連続鑄造によって作製し、得られた鑄塊より、20mm $\times$ 20mm $\times$ 20mmに切り出したものを用いた。化学組成をTable2-2に示す。

2-1-3. Cu-Ni-Si合金試料

供試材は無酸素銅(>99.99%Cu)、ニッケルペレットおよびシリコン銅母合金を用いて、高周波真空溶解を行った。組成依存性の解析に用いた試料としては、ニッケル量の範囲を1.5から4.0mol%として、ニッケルとシリコンの原子分率比(Ni/Si)が1から3となるように合金を作製した。温度依存性の解析に用いた試料としては、ニッケル添加量を2.6mass%とし、Ni/Si比を2.3とした合金を用いた。Table 2-3に供試材の合金組成およびNi/Si比を示す。さらに、実験に供するために、鑄塊から15mm $\times$ 15mm $\times$ 10mmに切り出した。

2-2. 測定方法

析出挙動の解析を行う方法としては、析出量の変化を把握する手段として室温における比抵抗値測定法を用い、析出硬化量を評価する手段として硬さを測定する方法を用いた。加熱処理はCu-Fe合金では、1173Kおよび1223Kにて10.8ks、Cu-Cr合金では1273Kにて10.8ks、Cu-Ni-Si合金では1223Kで3.6ks溶体化処理を行った後、673~1073Kに保持した塩浴中に焼入れ、5~57ks保持した後、氷水中に焼入れた。なお、溶体化状態を調べる試料は、塩浴中への焼入れは行わずに直接氷水中に焼入れた。焼入れ処理を行った試料は、切断および研磨後シフトメータによる電気伝導率とマイクロハース硬さ計による硬さ測定を行った。なお、測定した電気伝導率の値は比抵抗値に換算した。硬さの測定は、ひとつの試料当たり16点とした。

析出状態および溶体化状態を金属組織的に観察する方法として、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。SEMを用いて溶体化状態を確認する試料は、鏡面仕上げをした後アンモニア過酸化水素水溶液にてエッチング処理を行った。析出状態を解析する試料は、TEMによって観察を行うために、硝酸による化学研磨および機械的研磨によって200 μ m以下まで薄くした後、

3mmφに打ち抜き磷酸アルコール液を用いて電解研磨による薄膜化を行った。析出相の解析には、日立製作所H-800(加速電圧200kV)および日本電子JEM-3010(加速電圧300kV)により、明視野、暗視野法および制限視野回折法を用いた。なお、Cu-Ni-Si合金においては、析出相結晶構造を確認するため高分解能観察も併せて行った。

また、析出相のサイズ分布の測定には、歪みコントラストによって生じる無コントラスト帯長さを測定し、1つの条件につき300個以上測定し、平均サイズで規格化することにより解析した。

Table 2-1 Chemical composition of Cu-Fe alloys.(in mass%)

Symbol	Fe	P	Sn	Zn
0.001%	1.015	0.001	0.494	0.491
0.008%	1.022	0.008	0.481	0.462
0.012%	1.030	0.0012	0.490	0.520
0.033%P	1.011	0.0033	0.495	0.488

Table 2-2 Chemical composition of Cu-Cr alloys.(in mass%)

Symbol	Cr	Sn	Fe	Zn	P
0.31%Cr	0.31	0.24	0.005	0.18	0.006
0.23%Cr	0.23	0.25	0.01	0.22	0.004

Table 2-3 Chemical composition of Cu-Ni-Si alloys(in mol% and mass%)

Symbol	Ni/Si		Ni		Si	
	mol	mass	mol%	mass%	mol%	mass%
1.5%Ni-1.5%Si	1.000	2.093	1.40	1.392	1.49	0.665
2.5%Ni-2.5%Si	1.025	2.136	2.49	2.335	2.43	1.093
4.0%Ni-4.0%Si	0.995	2.061	3.98	3.769	4.03	1.829
1.5%Ni-0.8%Si	1.987	4.156	1.49	1.384	0.75	0.333
2.5%Ni-1.3%Si	2.008	4.174	2.49	2.317	1.24	0.555
4.0%Ni-2.0%Si	2.020	4.231	4.02	3.770	1.99	0.891
1.5%Ni-0.6%Si	2.442	5.100	1.49	1.382	0.61	0.271
2.5%Ni-1.0%Si	2.455	5.147	2.48	2.311	1.01	0.449
4.0%Ni-1.6%Si	2.557	5.357	4.04	3.777	1.58	0.705
1.5%Ni-0.5%Si	3.061	6.440	1.50	1.391	0.49	0.216
2.5%Ni-0.8%Si	2.883	6.047	2.48	2.304	0.86	0.381
4.0%Ni-1.3%Si	2.949	6.169	4.04	3.763	1.37	0.610

3. 結果および考察

3-1. Cu-Fe系合金の析出挙動におよぼす時効条件およびりん量の影響

3-1-1. 溶体化挙動に及ぼす溶体化条件とりん添加量の影響

Cu-Fe二元系合金においては、Fig. 2-1に示したHansen⁽²⁻⁵⁾の平衡状態図より、1mass%鉄を含有する場合、1117K近傍にて母相単相領域となるが、りんを微量含有する場合の平衡状態および溶体化挙動は明確にされていない。Fig. 2-2には1173Kおよび1223Kにおいて3h溶体化処理した試料のSEM像を示す。0.001mass%りん材では、処理条件に依らず単相状態であるが、りん量が増加するにつれて第二相が観察されるようになり、0.033mass%りん材では板状の析出相が多く観察されるようになる。また、処理温度が低くなるほど第二相が多く観察される。Fig. 2-3に第二相のTEM暗視野像と回折像を示す。第二相は板状の形態をしており、体心正方晶構造をもつFe₃Pであることがわかる。これらの相は溶体化条件にて分布状態が変化するため、高温下における析出相であると考えられる。従って、りんの添加は、この合金系における単相温度域を高温化させるため、析出成分の固溶量を変化させると考えられる。

3-1-2. 等温時効過程における比抵抗変化挙動

溶体化状態より時効温度に焼入れを行うと、過飽和固溶体より析出相が生成し、母相中の析出成分の固溶量が変化する。Cu-Fe系合金の場合には、析出した鉄自体による比抵抗増加量は小さいため、析出量は比抵抗変化量に対応させて評価できることが指摘されている⁽²⁻¹²⁾。Fig. 2-4には、0.001mass%りん材を1173Kおよび1223Kにて11ks溶体化処理を行い、773~1073Kの温度域で時効処理を行った際の比抵抗変化を示す。時効温度の低下とともに比抵抗変化が大きくなる傾向を示している。りん量の影響を見るために、各時効温度での鉄の平衡組成よりLindeの法則⁽²⁻¹³⁾を用いて比抵抗変化を計算した値と各温度の時効曲線が漸近する比抵抗の値との関係をFig. 2-5に示す。りん添加量の低いものでは、計算値と実測値との間に良い一致が見られるため、比較的時効時間の早い段階でほぼ平衡析出量近くに達しているものと考えられる。しかしながら、りん量の高い0.033mass%りん合金では、計算値の方が実験値よりも高くなっている。この相違は溶体化段階の計算値では、りんを固溶成分と評価しているが、実際には、溶体化処理もしくは時効処理の段階にて鉄とりんが結びつき、析出を起こしてしまうためと考えられる。

また、溶体化条件およびりん添加量の違いによって、時効初期段階における比抵抗変化量にも変化が現れている。時効初期段階における比抵抗変化をわかりやすくするため、15s時効を行うことによって溶体化状態から変化した比抵抗値を各時効温度に対して示したものをFig. 2-6に示す。溶体化温度を高くした方が全体的に時効初期における比抵抗変化を大きくする傾向にあ

ることがわかる。りん添加による影響は、溶体化温度の影響よりも複雑で、0.008mass%りん材において他の試料よりも初期の比抵抗変化値が大きく、この傾向は溶体化温度が高い条件1223Kにてより顕著に現れる。

析出量の経時変化を析出機構の面から考察するために、クラスター生成の影響が小さい1173K溶体化処理した0.012mass%P材について、析出分率 f と時間 t との関係を次式のJohnson-Mehlの速度式⁽²⁻¹⁴⁾により解析した。

$$f=1-\exp(-kt^n) \quad (2-1)$$

ここで、 k は速度定数、 n は反応機構指数を表す。Fig. 2-7にAvramiプロットした結果を示し、Avramiプロットより得られる傾きの値 n は反応機構を示すことが知られている。Table 2-4にはAvramiプロットの傾きの値と対応する反応機構を示す。⁽²⁻¹⁴⁾873Kおよび973Kでは、析出初期(5~45s)に n は2.5から3という値を持ち、核生成および成長が同時に進行している段階に相当している。一方、析出後期段階(45~3600s)では $n=0.3$ という値を示しており、Boltax⁽²⁻¹⁵⁾や堀ら⁽²⁻¹⁶⁾が報告している核生成が析出初期において限定しておこり、成長のみが析出過程の全体を通しておこる場合の値と一致している。一方、973Kよりも高温の時効条件である1073Kおよび873Kよりも低温の773Kにおいて、傾き n は0.3という値を示している。1073Kにおいて核生成および成長段階が認められないのは、析出の駆動力が小さく核生成が不活発であるためであり、773Kにおいて認められないのは、溶体化後の時効温度への焼入れ過程でクラスターが生成し、それが析出核となり時効過程においては成長のみが生じたためと考えられる。

3-1-3. 等温時効過程における析出硬化挙動

比抵抗変化を調べた試料において、マイクロハース硬さの変化を調べた結果をFig. 2-8およびFig. 2-9に示す。

硬化曲線形状に注目するとりん量の少ない試料では、773Kおよび973Kともにいったん硬化した後、軟化する1段硬化が見られるのに対し、りん量が多いものでは、短時間側と長時間側に2つの硬化段階が見られる。りんの添加により2段硬化現象が観察されるのは、Cu-Fe系合金の時効析出相である γ -Feの他に析出後期段階でFe₃Pが生成するためと報告されており⁽²⁻¹⁷⁾、その結果と一致している。

時効初期における析出硬化過程に注目すると、りん量あるいは溶体化条件の違いによって異なった傾向を示していることがわかる。つまり、0.008mass%りん材で最も硬化量が少なくなり、それ以上の添加を行ったもので硬化量が大きくなっている。また、溶体化温度が高い条件の方が硬化が起こりにくい傾向を示している。

溶体化処理時における析出成分固溶量から考えると、添加されるりん量が少ないほど、溶体化温度が高いほど時効硬化性が向上すると予想されるが、実際には、他の要因の及ぼす影響が大きく、硬化過程はより複雑な傾向を示している。

3-1-5. 時効処理材における析出状態

Fig. 2-10に0.001mass%りん材において、773Kおよび973Kにて時効処理を行った時に生成した析出相の透過電子顕微鏡像を示す。両温度条件にて観察される析出相は、ともにAshby-Brownコントラストを示していることから母相と同じ面心立方構造をもつ γ -Feであることがわかり、温度による析出相の結晶構造変化は認められない。また、りん量を変化させた試料においても、時効初期には、同様なコントラストの析出相が観察されており、 γ -Feが生成していると考えられる。

さらに、析出進行過程を明確にするために、TEM明視野像より析出相のサイズ r^* を測定し、粒子サイズ分布を平均サイズ r^* で規格化した $R(=r/r_{av})$ に対して求めた。Fig. 2-11 およびFig. 2-12 は、0.001mass%りん合金で、それぞれ1173Kおよび1223Kにて溶体化処理を行い、973Kの時効初期に相当する45sと時効が進行した状態に相当する3.6ks条件におけるサイズ r^* 分布を示す。時効初期と析出が進行した段階では異なったサイズ r^* 分布形態を示している。すなわち、時効初期段階では分布のピークは平均半径よりも小さい(すなわち、 R が1より小さい)ところにあり、分布関数の形態も鋭いが、時効が進行した段階ではサイズ r^* 分布のピークは平均半径よりも大きいところにあり、小さい半径側に裾野をもつ分布になっている。この形態は析出量より推定した析出相体積分率から計算したArdell⁽²⁻¹⁸⁾の粗大化モデルにおける粒子サイズ r^* 分布とよく一致している。これらのことは時効初期段階においては、析出相は粗大化傾向にはなく、核生成、成長段階にあるが、時効が進行した段階では、析出相はオストワルド成長による粗大化段階にあることを示していると考えられる。また、溶体化温度は、析出相の平均サイズ r^* に影響を及ぼしているが、析出が進行した段階の粒子のサイズ r^* 分布自体には影響を及ぼしていない。このことは、溶体化温度の差に起因する母相中の空孔濃度の差が核生成の活発な時効初期段階の析出挙動に大きな影響を与えているが、時効後期段階の析出相成長挙動にはあまり影響を及ぼさないことを示している。

時効温度とりん量の影響について見るために、各種りん量を含んだ合金において、773Kおよび973Kにて時効した場合の γ -Feサイズ r^* 分布を調べた。Fig. 2-13およびFig. 2-14に 平均半径 r 、標準偏差 σ 、skewness k_s を計算した結果を示す。

析出相半径の経時的変化に注目すると、析出相のサイズ r^* の時間依存性が773Kおよび973Kともに小さいことが判る。このことは、3-1-2にて示した反応速度定数が全体的に小さい値を示していることに対応している。標準偏差の変化は773Kでは時効初期よりArdellモデル⁽²⁻¹⁸⁾による計算値、

0.259に近い値を示しており、粗大化過程にあることが予想されるのに対し、973Kでは時効時間ともに標準偏差が大きくなっており、時効初期には、特に核生成が活発であると考えられる。以上の結果は、JMAの式による析出現象の法的な特徴と定性的には一致している。また、析出サイズ^{*}の経時的な変化が拡散成長則($t^{1/2}$)や粗大化則($t^{1/3}$)に従っておらず、非常に小さいことより、時効後期におけるJMAの式の反応指数が0.5よりも小さい段階では、TEMによって観察できないクラスターサイズの析出核が析出初期に非常に多く生成しており、マトリックス中の溶質成分が枯渇化し、析出相成長の駆動力が非常に小さくなり、反応指数が小さくなっていることが考えられる。

一方、りん量の影響について見ると、0.008mass%の微量のりんを添加した場合に γ -Fe粒子半径は小さくなる傾向が認められる。また、973Kにて時効を行った場合、さらにりんを添加したものでは、逆に平均半径は大きくなる傾向が認められる。析出が進行した段階では、標準偏差、skewnessの値より考えられるサイズ分布形態および平均半径が、各りん量合金において近い状態にあることより、りんの添加は析出相の粗大化過程に対し、あまり影響を及ぼしていない。しかしながら、skewnessの経時変化に注目すると、りんを0.008mass%添加した場合、その減少が早期に始まり、Ardell⁽²⁻¹⁸⁾の提案した式より求められるskewnessの値に近づいていることより、析出相の粗大化段階への移行が早期から始まるものと考えられる。りんを多く添加した0.033mass%りん材において、973Kにて時効処理を行うと、Fig. 2-15に示したように γ -Feと共存してFe₃P相が観察された。りんの添加の影響が0.008mass%にて最も顕著になる傾向にあるのは、りんが比較的多く添加された場合、りんが γ -Feの生成に直接的に関与するのではなく、Fe₃Pの構成元素としてその生成に関与するためと考えられる。

3-1-5. γ -Feの析出進行過程に及ぼすりん添加量および溶体化温度の影響

りん量および溶体化温度が析出の進行過程に及ぼす影響を明らかにするため、 γ -Fe析出相の数の変化について調べた。析出相の数は、析出相の体積分率に比例する量である比抵抗変化を、 γ -Feを球状相とみなした場合に析出相体積に比例する平均半径の3乗の値で割った $\delta\rho/r_{av}^3$ を析出相数に比例するパラメータとして評価した。Fig. 2-16に1173Kにて溶体化し、973Kにて時効を行った場合の析出相に比例するパラメータの時間的変化を3種の異なるりん量合金について示した。りんを0.008mass%添加したもので、パラメータの値が最も大きくなっており、さらに添加した0.033mass%りんではむしろ小さくなっている。このことは、極微量のりんの添加が γ -Feの核生成挙動を活発化させることを示している。また、Fig. 2-17は0.001mass%りん材において、溶体化温度のパラメータ変化に対する影響について示したものであり、溶体化温度を上げると全体的にパラメータの値が増加する傾向にあり、核生成が活発化していることがわかる。従って、りんを極微量添加す

ること、および溶体化温度を上げることは、 γ -Feの核生成を活発化させる効果をもつことがわかる。

Cu-Fe系合金における研究等において、溶体化温度の変化による γ -Feの析出挙動の変化は、溶体化処理時に導入された空孔が鉄との相互作用によって溶質原子-空孔のクラスターを生成し、析出が促進されることによってもたらされると報告されている⁽²⁻³⁾。Cu-Fe系合金にりんを添加した時の析出挙動に対する影響については、りんが鉄と化合物を生成することなどに対する報告⁽²⁻⁴⁾はあるが、 γ -Feの析出そのものについての影響は明確にされていない。一方、溶質原子-空孔クラスター生成に関する報告では、銅と同じ面心立方構造をもつオーステナイト系ステンレス鋼において微量のりんが溶質原子と空孔のクラスターと結合し、複合クラスターを形成する現象が見られている⁽²⁻¹⁹⁾。本研究で用いた合金において、鉄と空孔のクラスターにりんが関与して、上記の様な複合クラスターが生成し、これらが γ -Feの核生成サイトとなり得るとすれば、りん添加により核生成の促進が起こると考えられる。しかしながら、Cu-Fe系合金において鉄あるいはりんが空孔とどのように結びついてクラスターを生成するのかに関しては、研究例が少なく明確にされていないため、今後、解明すべき検討課題である。

3-1-6. 析出硬化に及ぼすりん添加量および溶体化温度の影響

りん量および溶体化温度が時効初期段階の析出硬化挙動に影響を及ぼすことを上述したが、これらの結果は、 γ -Feの核生成、成長挙動に密接な関係があると思われる。そこで、本合金系の析出硬化挙動についてBrawnとHam⁽²⁻²⁰⁾やGeroldとHaberkorn⁽²⁻²¹⁾の示した整合析出相による析出硬化理論に基づき解析を試みた。整合析出による強化は、変形時に母相中へ導入された転位が析出相によって移動を妨げられた際、析出相サイズが比較的小さい場合には、転位が析出相の中をせん断(cutting)して移動し、その時のせん断抵抗によって起こるとされている。この場合、析出相の剛性、析出相の体積分率 f 、析出相の平均サイズ r がパラメータとなり、析出強化量 $\Delta\tau_0$ は以下の式(2-2)によって表される。

$$\Delta\tau_0 = \alpha \cdot G \cdot \beta \cdot \frac{3}{2} (r_{av} \cdot f / b)^{1/2} \quad (2-2)$$

ここで、 α は定数(3~4.1)、 G はせん断係数、 b はバースガースペクトル、 β はミスフィットパラメータである。この式において、バースガースペクトル、せん断係数、ミスフィットパラメータは定数項とみなすことができ、さらに比抵抗変化 $\delta\rho$ と析出相の体積分率 f とが比例するという関係を適用すると、以下の式(2-3)が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta\tau_0 &= k (r_{av} \cdot f)^{1/2} \\ &= \dot{K} (r_{av} \cdot \delta\rho)^{1/2} \end{aligned} \quad (2-3)$$

ここで、 k および K は、定数項を示している。

Fig. 2-18は、析出相サイズ r および比抵抗変化より求められる $(r_{av} \cdot \delta \rho)^{1/2}$ をパラメータとして、各りん量の試料において973Kで時効を行った場合、および各温度にて溶体化し773Kにて時効をおこなった場合のパラメータの経時変化を示したものである。りんの0.008mass%までの添加は、時効初期段階において析出硬化量に比例するパラメータの値を小さくする影響をもち、Fig. 2-8(a)およびFig. 2-9(a)に示した析出硬化曲線に見られる傾向と一致している。また、溶体化温度を上げるとパラメータの値が小さくなり、析出硬化が起こり難くなっていることが予想される。計算結果と析出硬化曲線の傾向を比較するとこの結果が妥当であることがわかる。一方、析出初期段階に核生成頻度の高い条件において、析出硬化パラメータが小さくなっているのは、核生成の活発化によって微細な析出相の数が増加することと現象的に関連していると思われるが、時効初期段階の析出量(析出相の体積分率 f)も増加しているため、核生成の活発化による r_{av} の減少効果だけによるものとは考えられない。そこで、3-1-5節において述べたクラスター生成によるメカニズムによって核生成の活発化が起こるとすれば、核生成前段階の溶質原子-空孔クラスター生成によって拡散に寄与する空孔が減少し、個々の析出相の成長速度自体が小さくなることも考えられる。

以上の効果の相互作用を考慮した場合の析出相体積分率 f 、平均半径 r_{av} 、析出硬化パラメータの関係について考えてみる。析出相体積分率は、析出相の数 n と平均半径の3乗、 r_{av}^3 の積である $n \cdot r_{av}^3$ に近似的に比例し、さらに r_{av} をかけあわせた $n \cdot r_{av}^4$ に析出硬化パラメータは比例するものと考えることができる。析出初期段階において核生成頻度が高い場合には、体積分率 f は析出相 n の増大効果によって大きくなり、析出硬化パラメータが r_{av} の影響により小さくなる状態は、クラスターの影響が小さい場合と比較して核生成頻度が高い場合の核の数 n に対する比が r_{av}^3 の比よりも大きく、 r_{av}^4 の比よりも小さい場合には起こり得るため、析出硬化理論に対して矛盾した結果ではないことがわかる。

従って、りん量および溶体化温度は、時効過程における γ -Feの核生成挙動のみでなく、成長挙動にも影響を及ぼし、析出相の平均半径およびサイズ分布を変化させ、析出硬化挙動に影響をもたらしていると考えることができる。

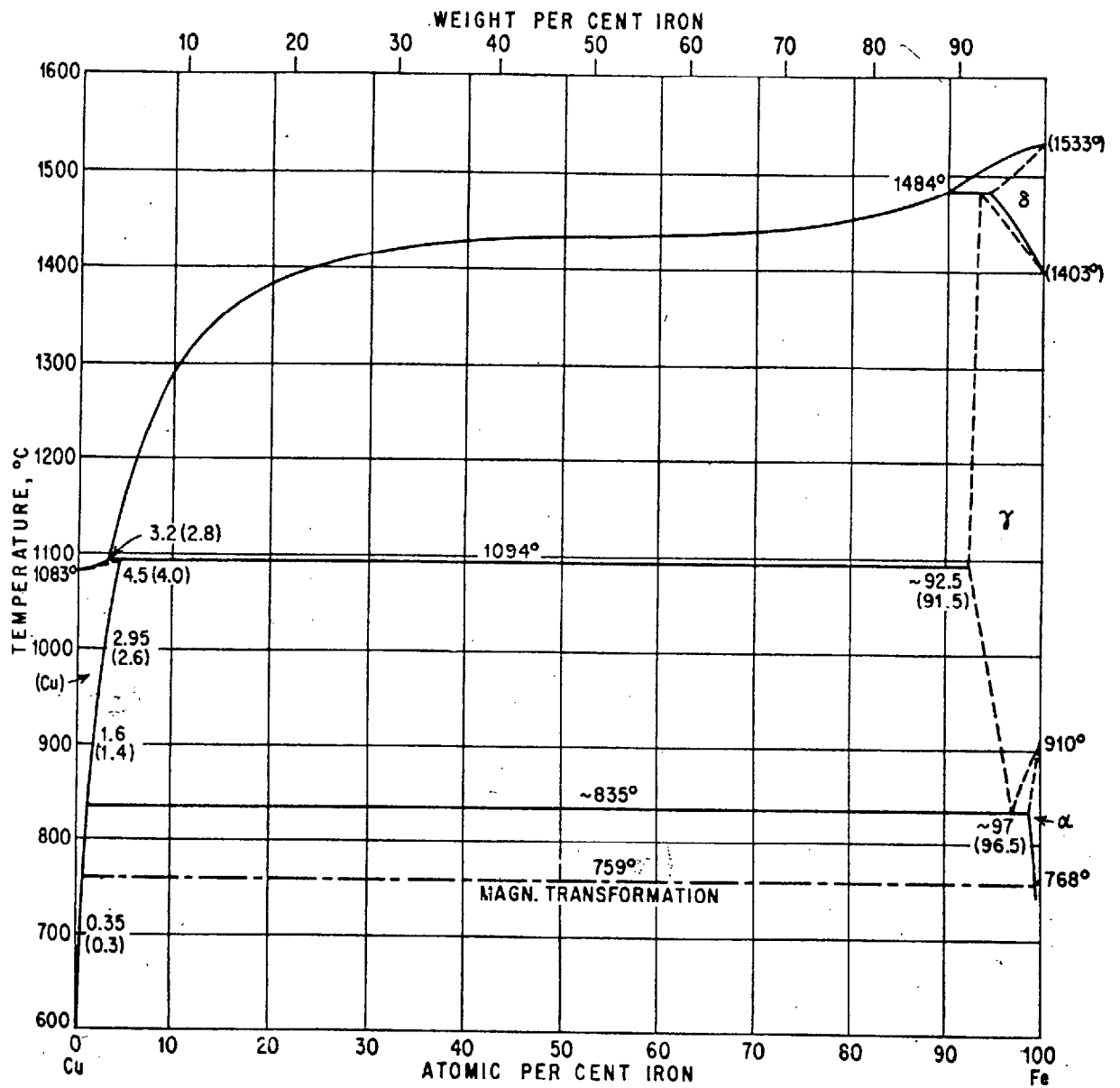


Fig.2-1 Equilibrium phase diagram in Cu-Fe system.

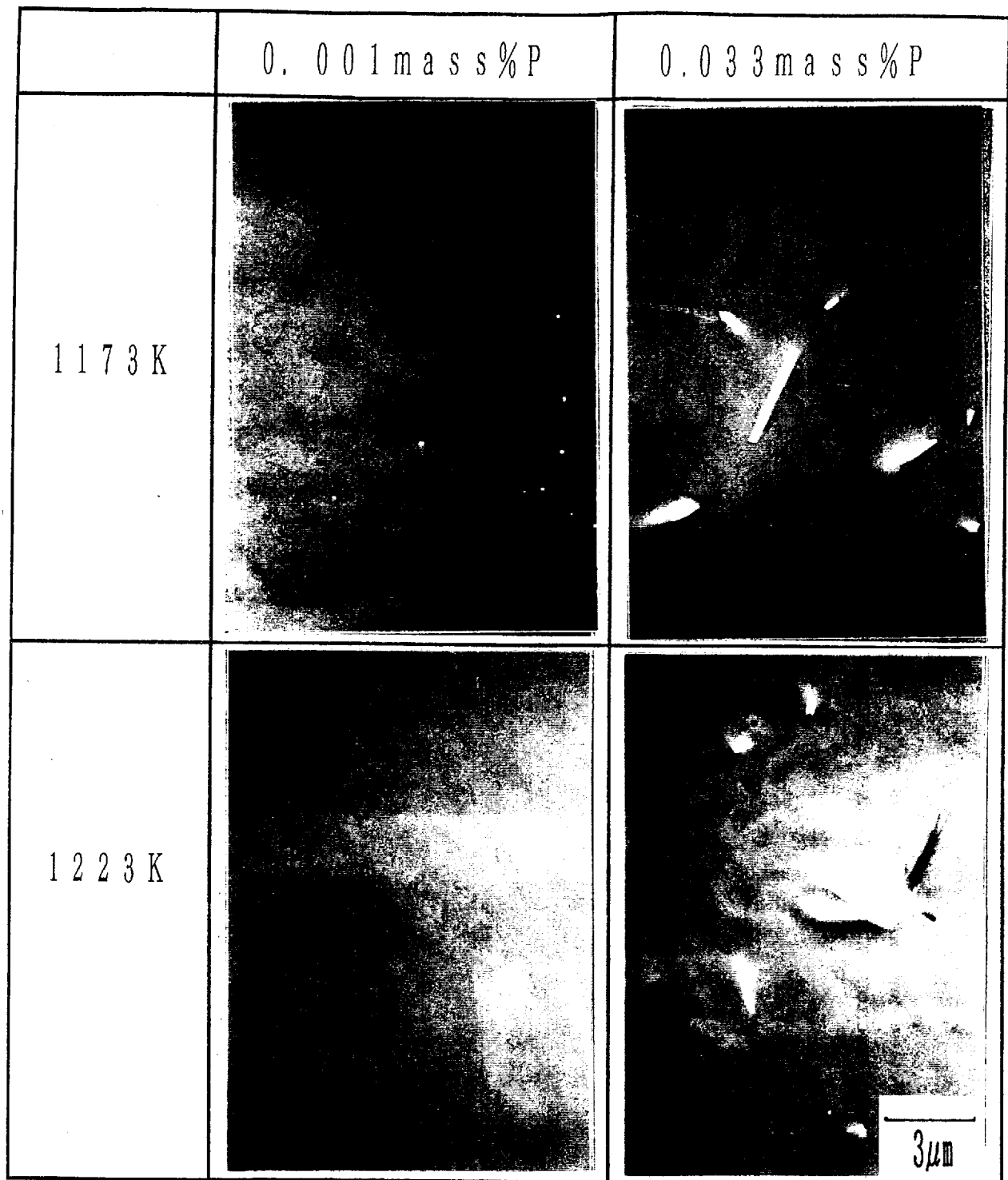


Fig.2-2 Scanning electron micrographs for 0.001mass%P and 0.033mass%P alloys after solution treated at 1173K and 1223K for 10.8ks.

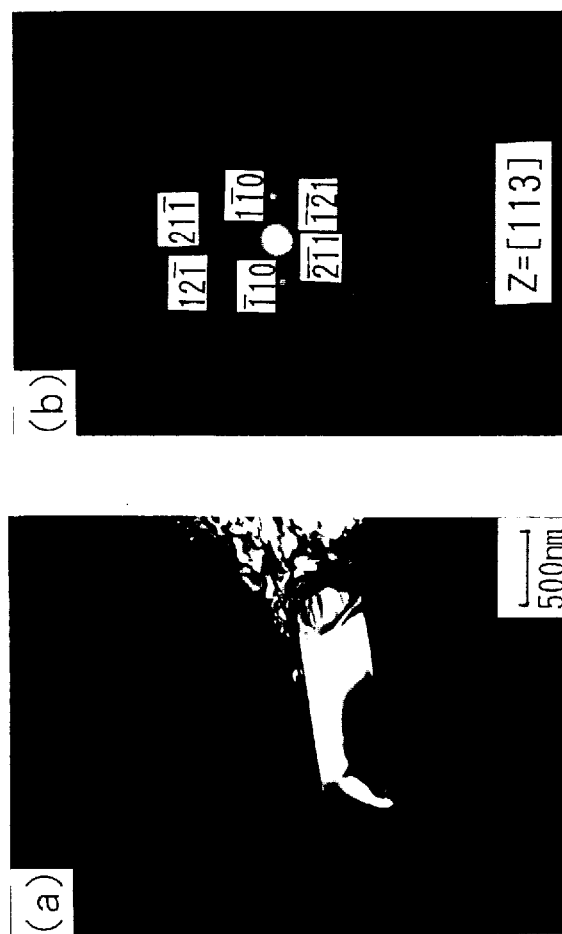


Fig.2-3 Transmission electron micrograph (a) and diffraction pattern(b) for a precipitate in a 0.033mass%alloy after solution treated at 1173K for 10.8ks.

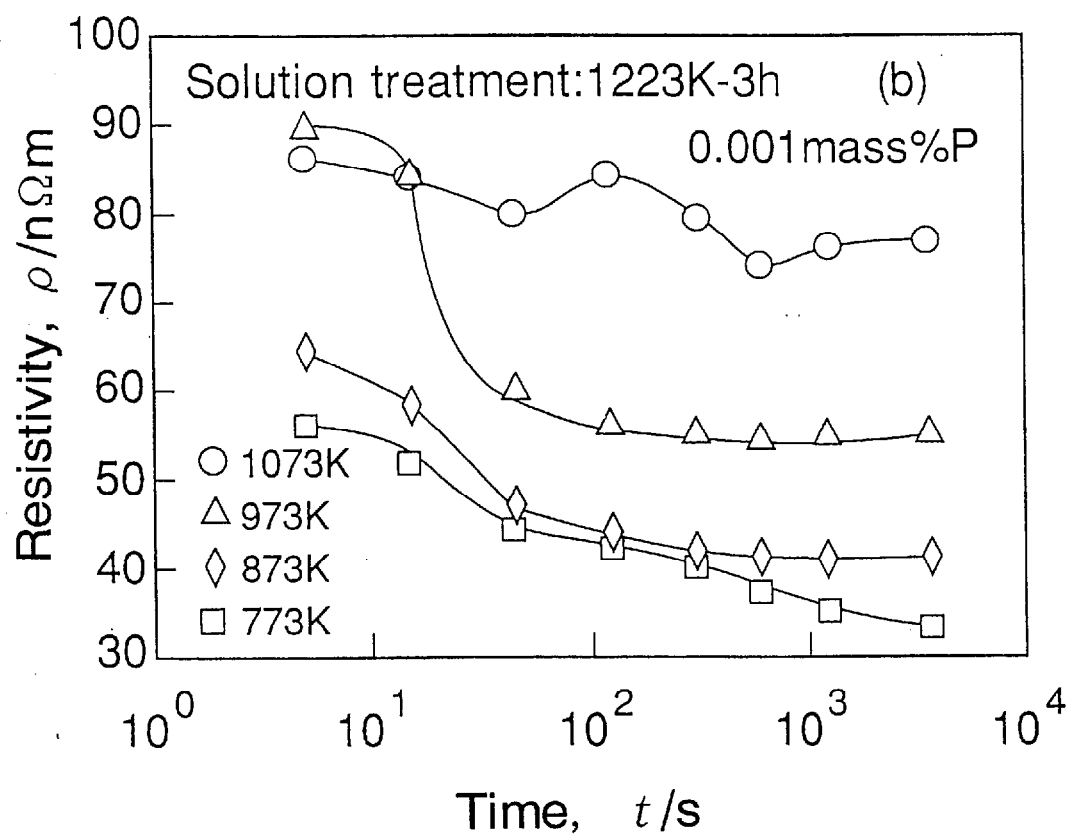
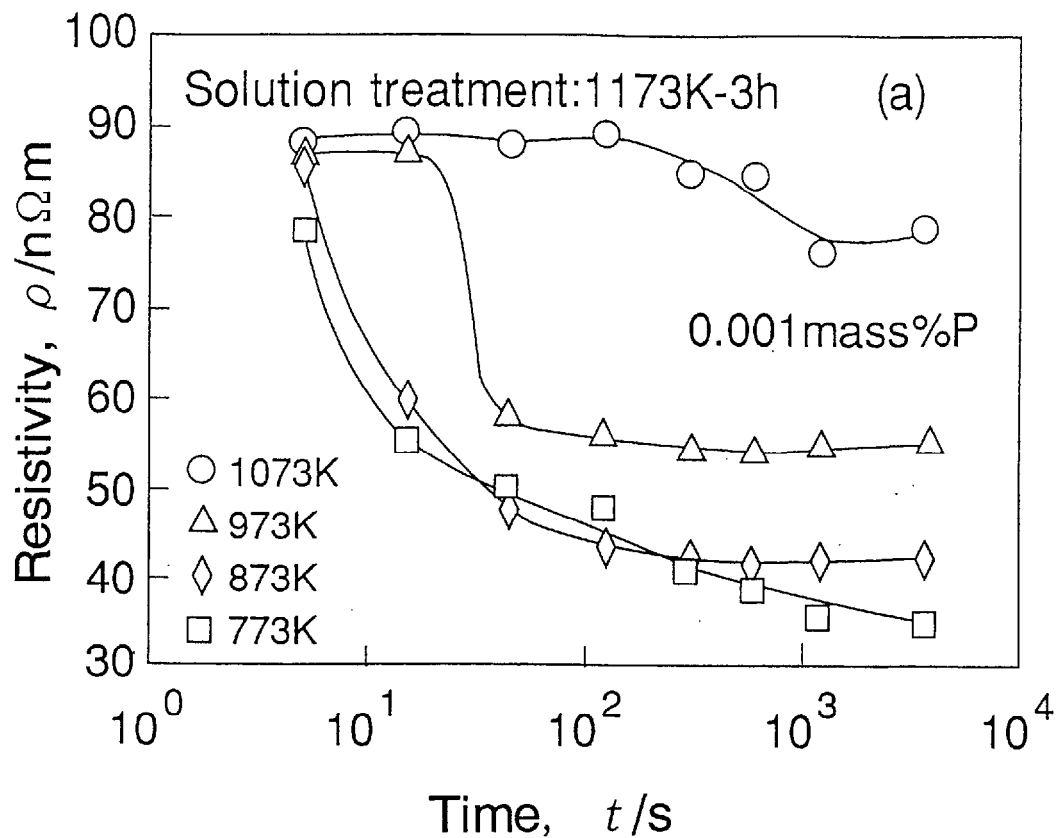


Fig.2-4 Resistivity changes in a 0.001mass% alloy during aging at various temperature after solution treated at (a)1173K and (b)1223K.

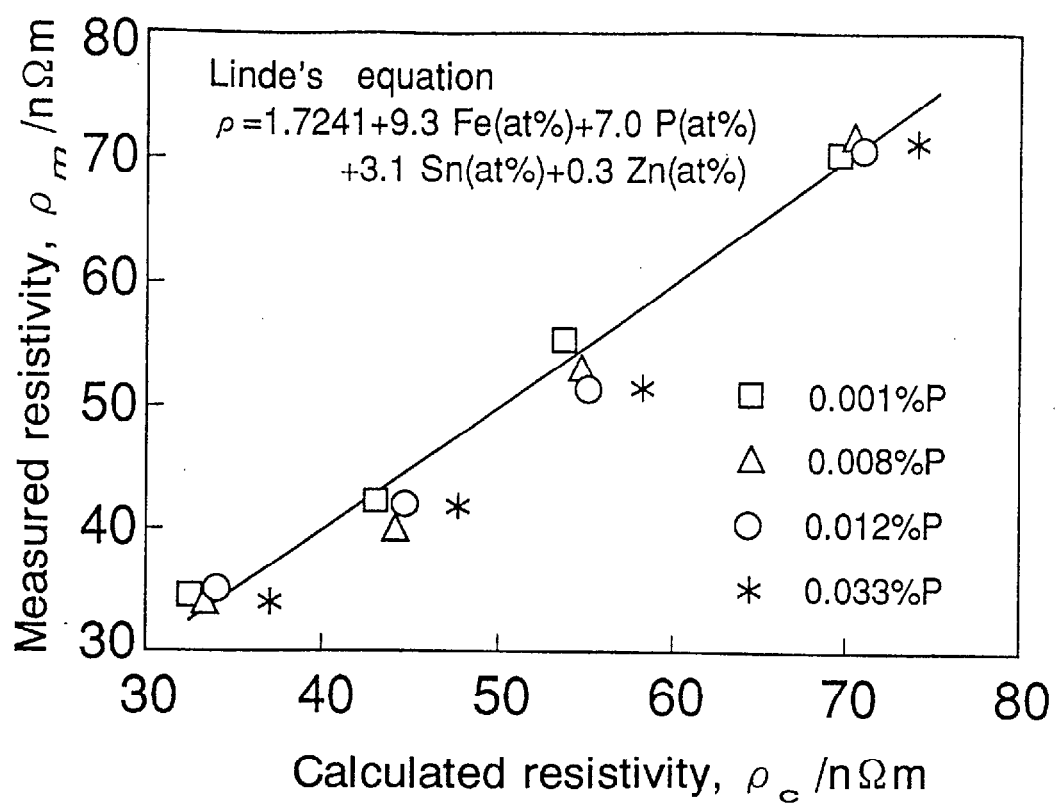


Fig.2-5 Relationship between calculated values of resistivity using Linde's law and experimental values of that after aging at various conditions.

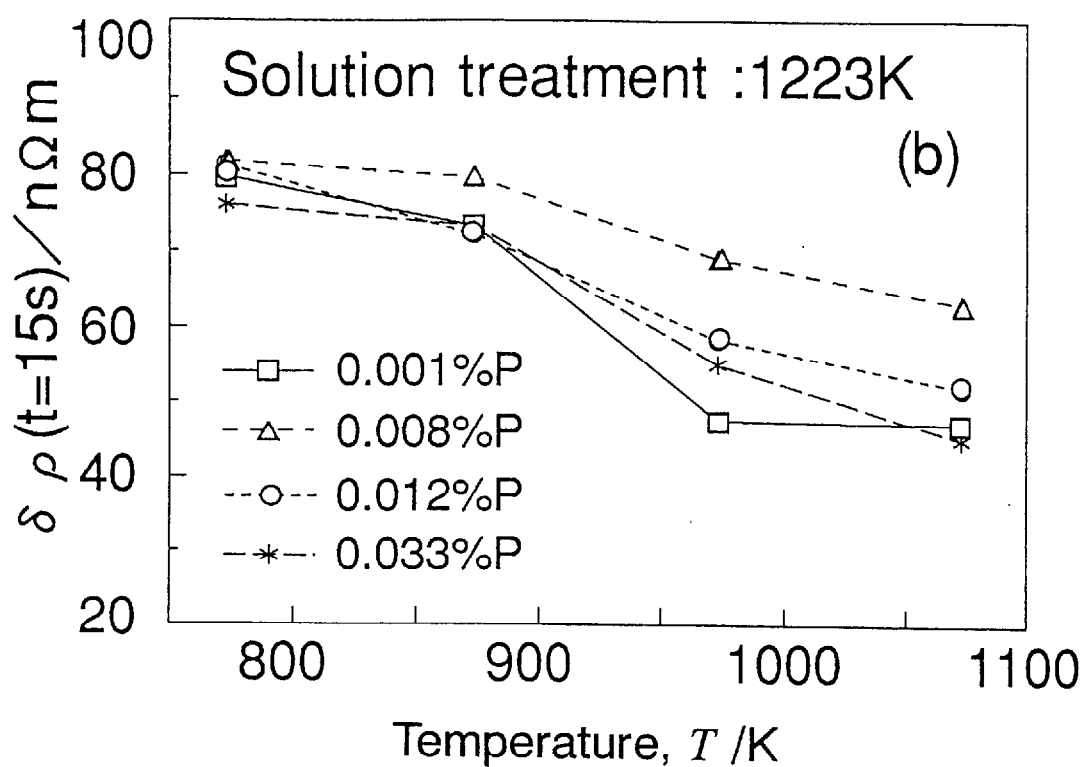
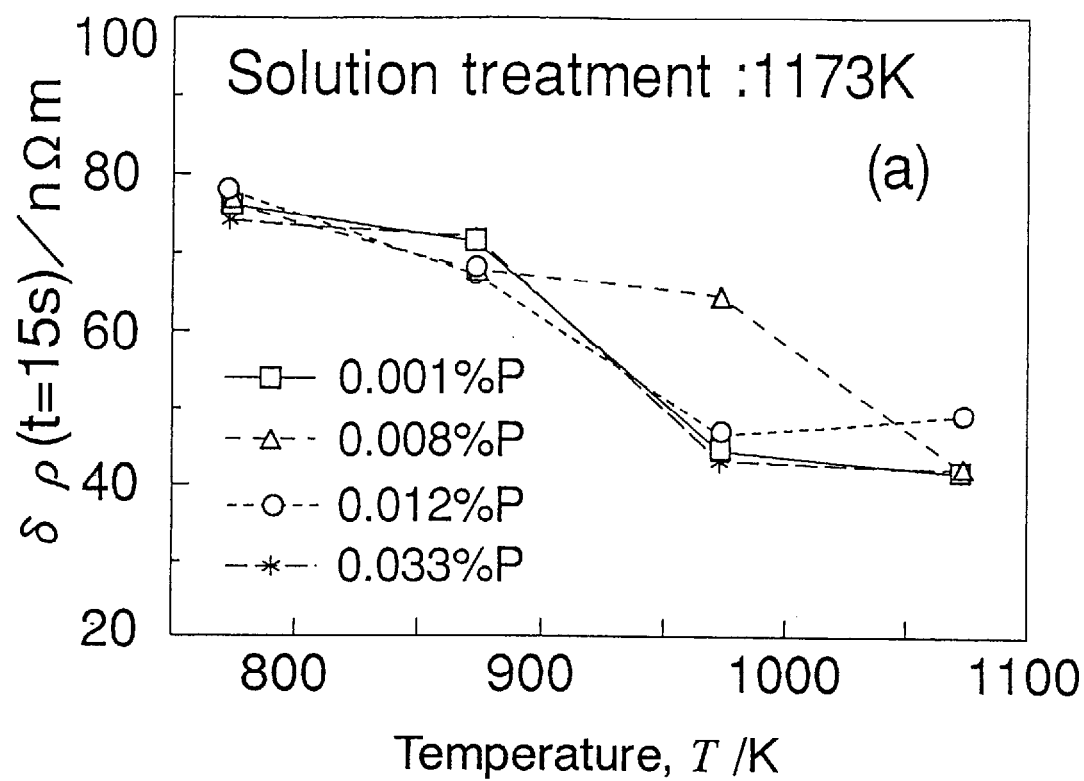


Fig.2-6 Resistivity changes during aging for 15s at various temperature conditions after solution treated at (a)1173K and (b)1223K.

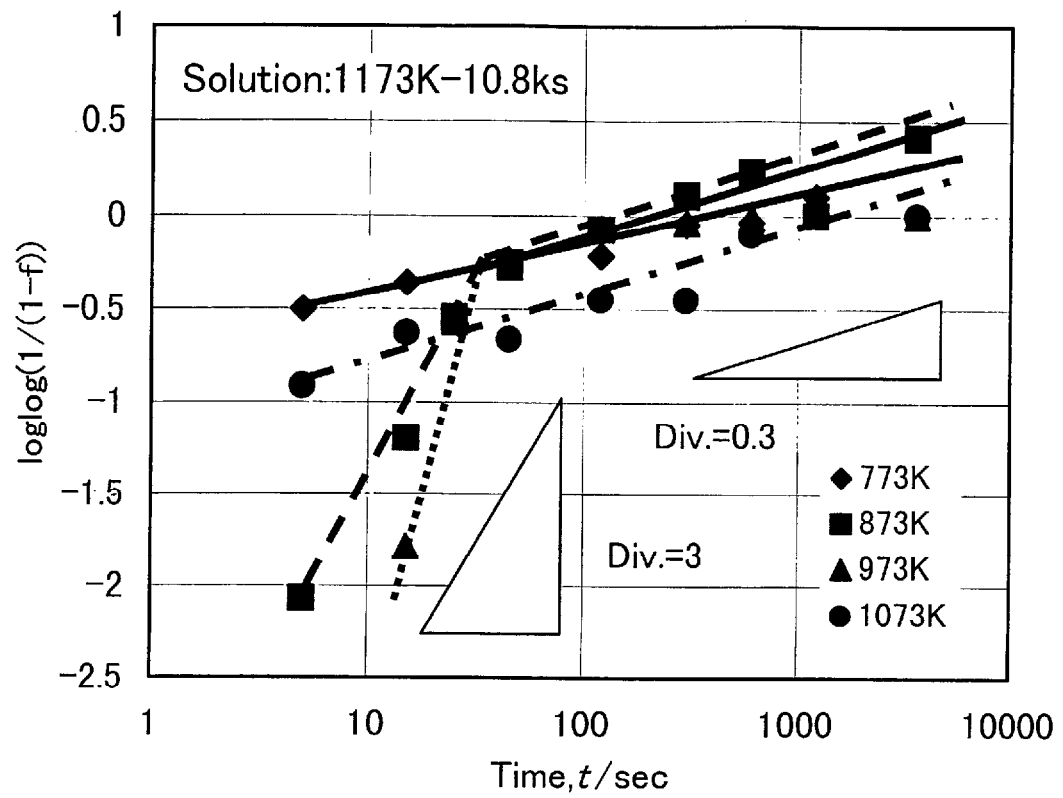


Fig.2-7 Avrami plot of the precipitation fraction in a 0.012mass%P alloy at various aging temperature.

Table 2-4 Value of n in KJMA kinetic equation.

(a) Polymorphous changes, discontinuous precipitation, eutectoidal reactions, interface controlled growth, etc.	
Conditions	n
Increasing nucleation rate	>4
Constant nucleation rate	4
Decreasing nucleation rate	3-4
Zero nucleation rate (saturation of point sites)	3
Grain-edge nucleation after saturation	2
Grain-boundary nucleation after saturation	1
(b) Diffusion-controlled growth (early stages of reaction only)	
Conditions	n
All shapes growing from small dimensions, increasing nucleation rate	>2.5
All shapes growing from small dimensions, constant nucleation rate	2.5
All shapes growing from small dimensions, decreasing nucleation rate	1.5-2.5
All shapes growing from small dimensions, zero nucleation rate	1.5
All shapes growing from small dimensions, negative nucleation rate*	0-1.5
Growth of particles of appreciable initial volume	1-1.5
Needles and plates of finite long dimension, small in comparison with their separation	1
Thickening of long cylinders (needles), e.g. after complete edge impingement	0.5
Thicken of very large plates, e.g. after complete edge impingement	
Segregation to dislocations (very early stage only)	

* Coarsening of phases at the condition of volume fraction of them increasing.

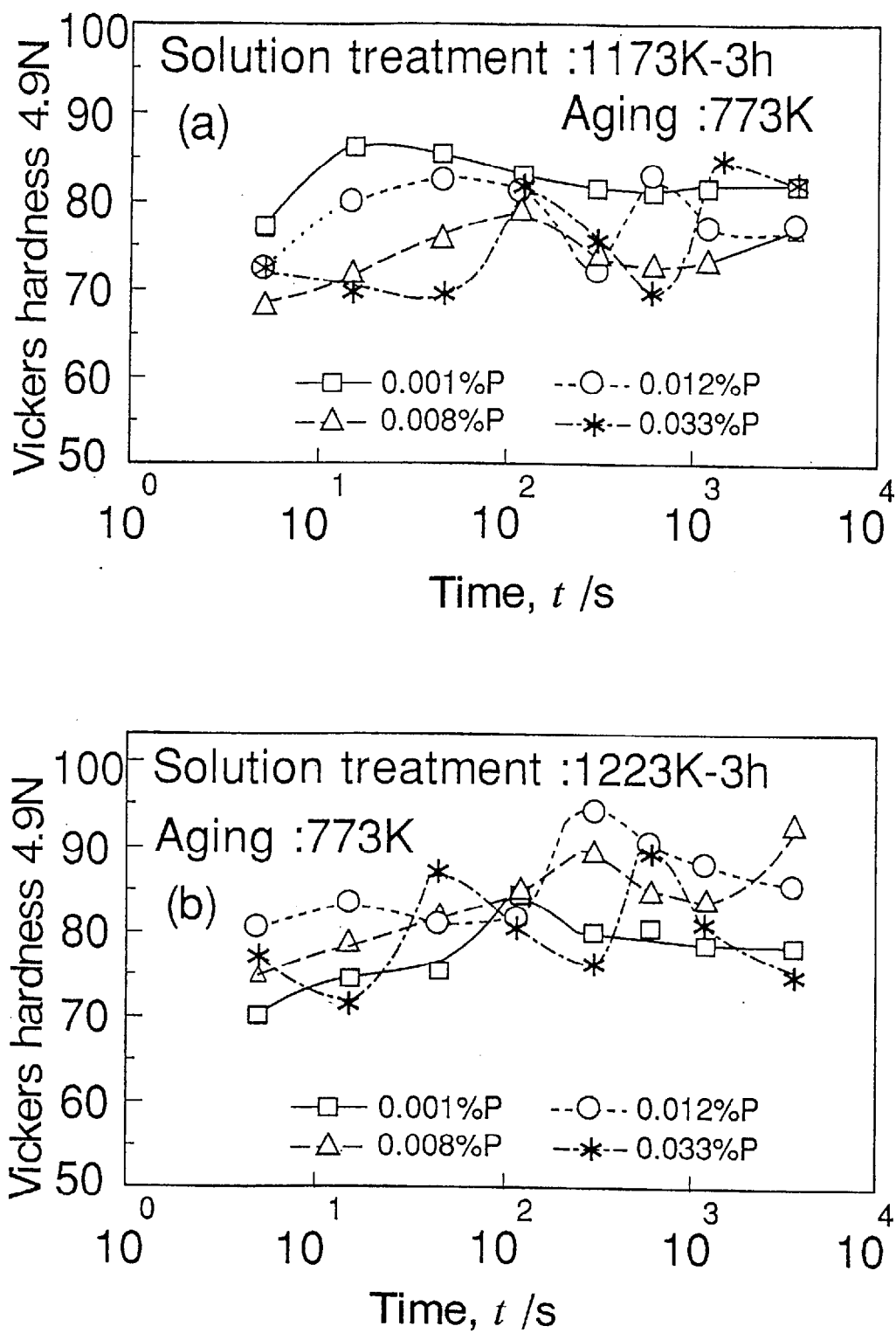


Fig.2-8 Hardness changes during aging at 773K after solution treated at (a)1173K and (b)1223K for alloys containing various phosphorous concentration.

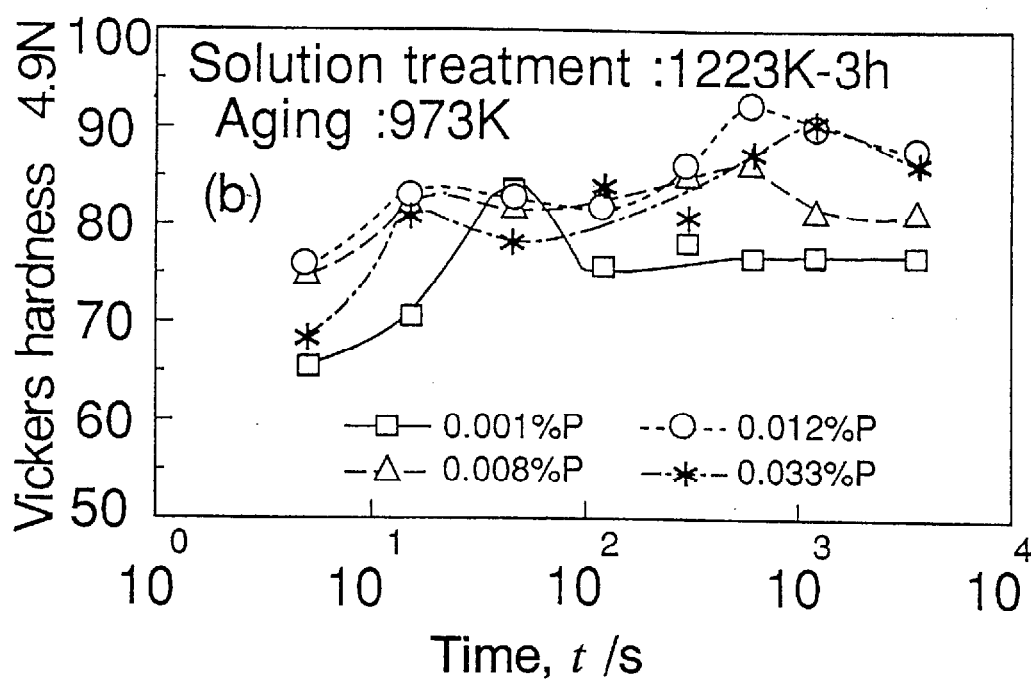
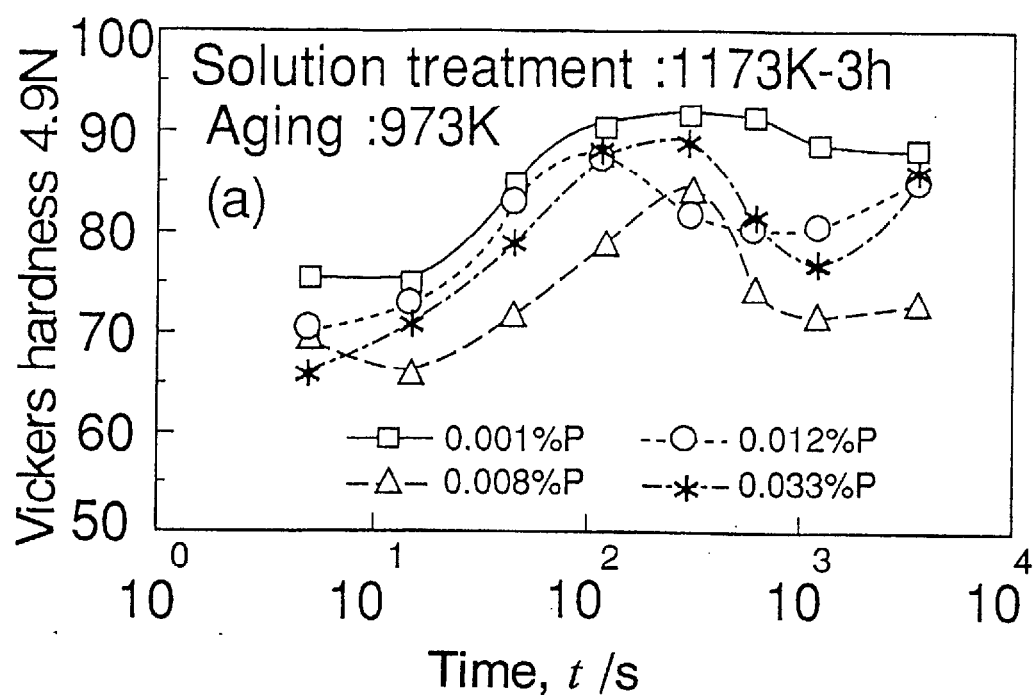


Fig.2-9 Hardness change during aging at 973K after solution treated at (a)1173K and (b)1223K for alloys containing various phosphorous concentration.

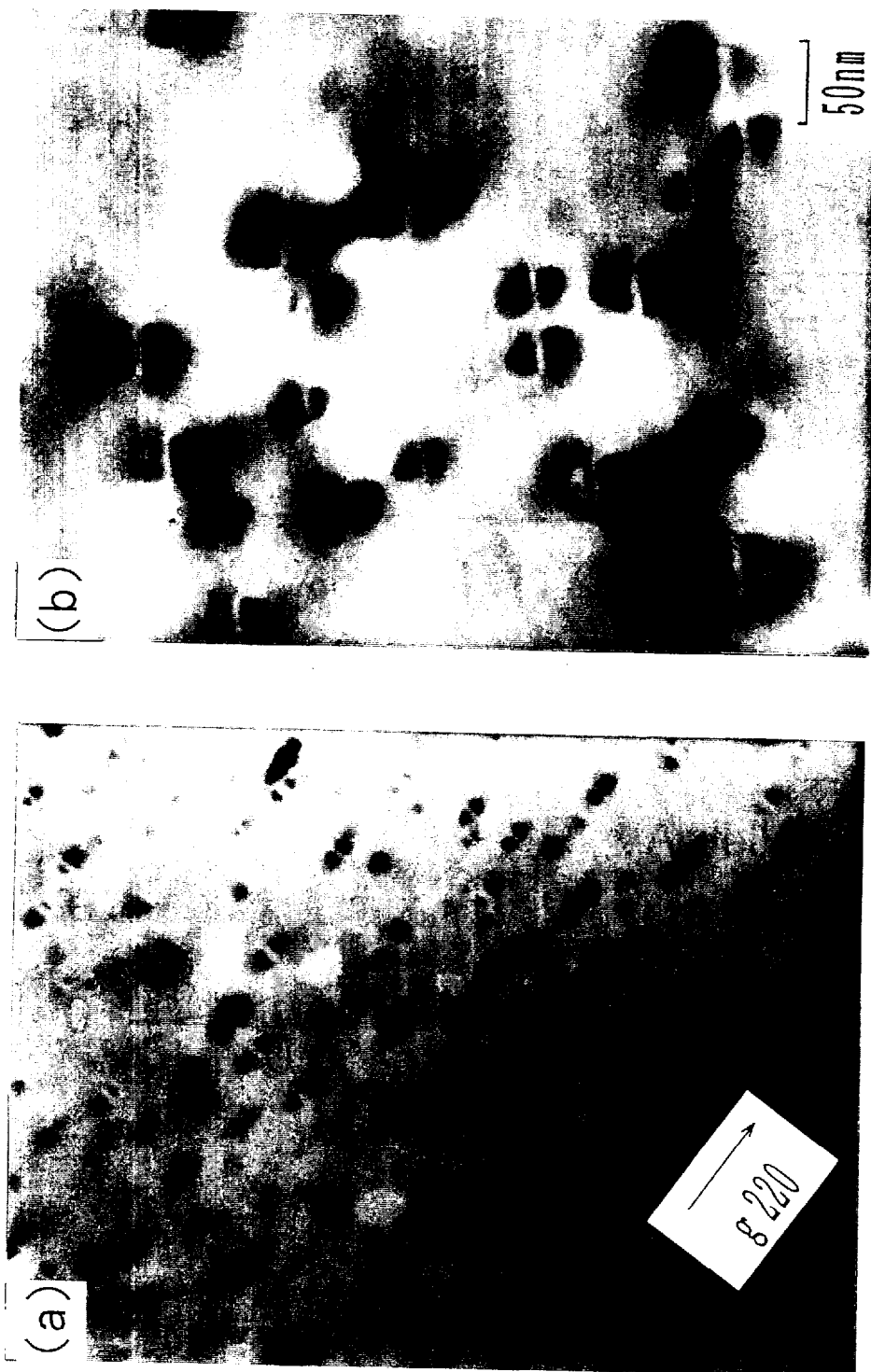


Fig.2-10 Transmission electron micrographs of γ -Fe precipitates for a 0.001mass%P alloy aged at (a)773K and (b)973K for 3.6ks after solution treated at 1173K for 10.8ks.

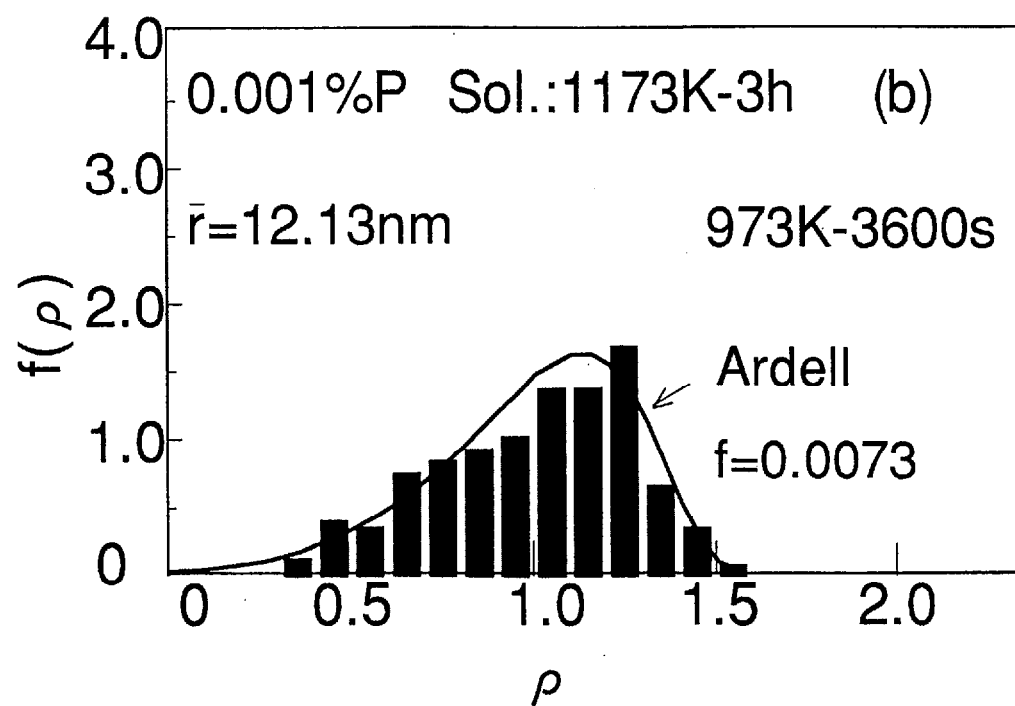
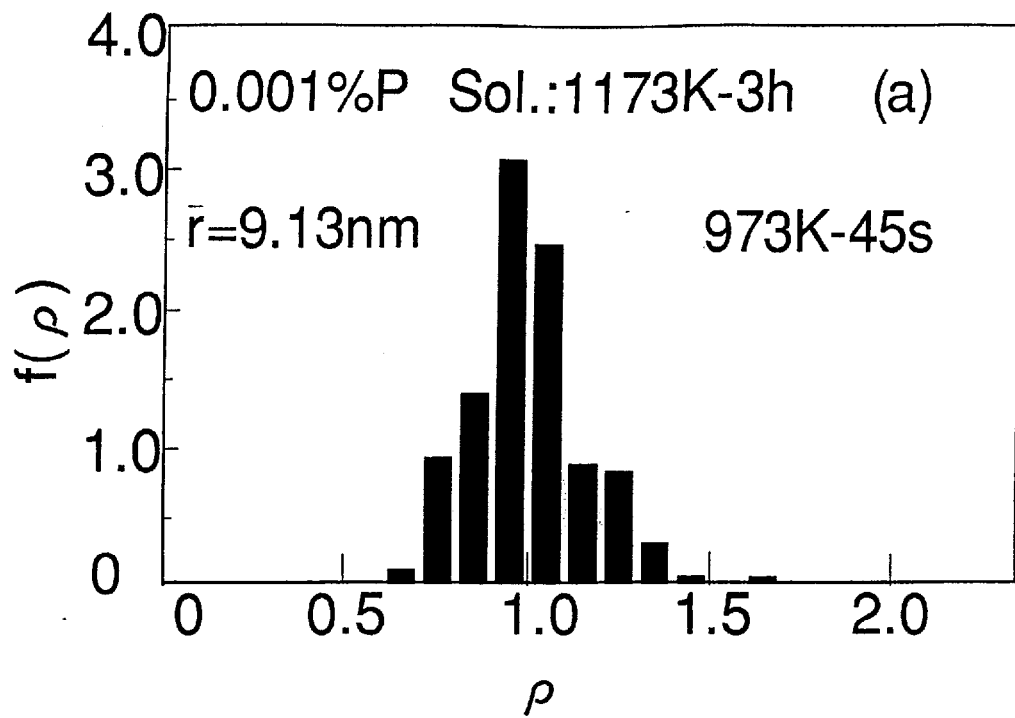


Fig.2-11 Size distribution of γ -Fe precipitates in a 0.001 mass%P alloy aged for (a)45s and (b)3.6ks at 973K after solution treated at 1173K.

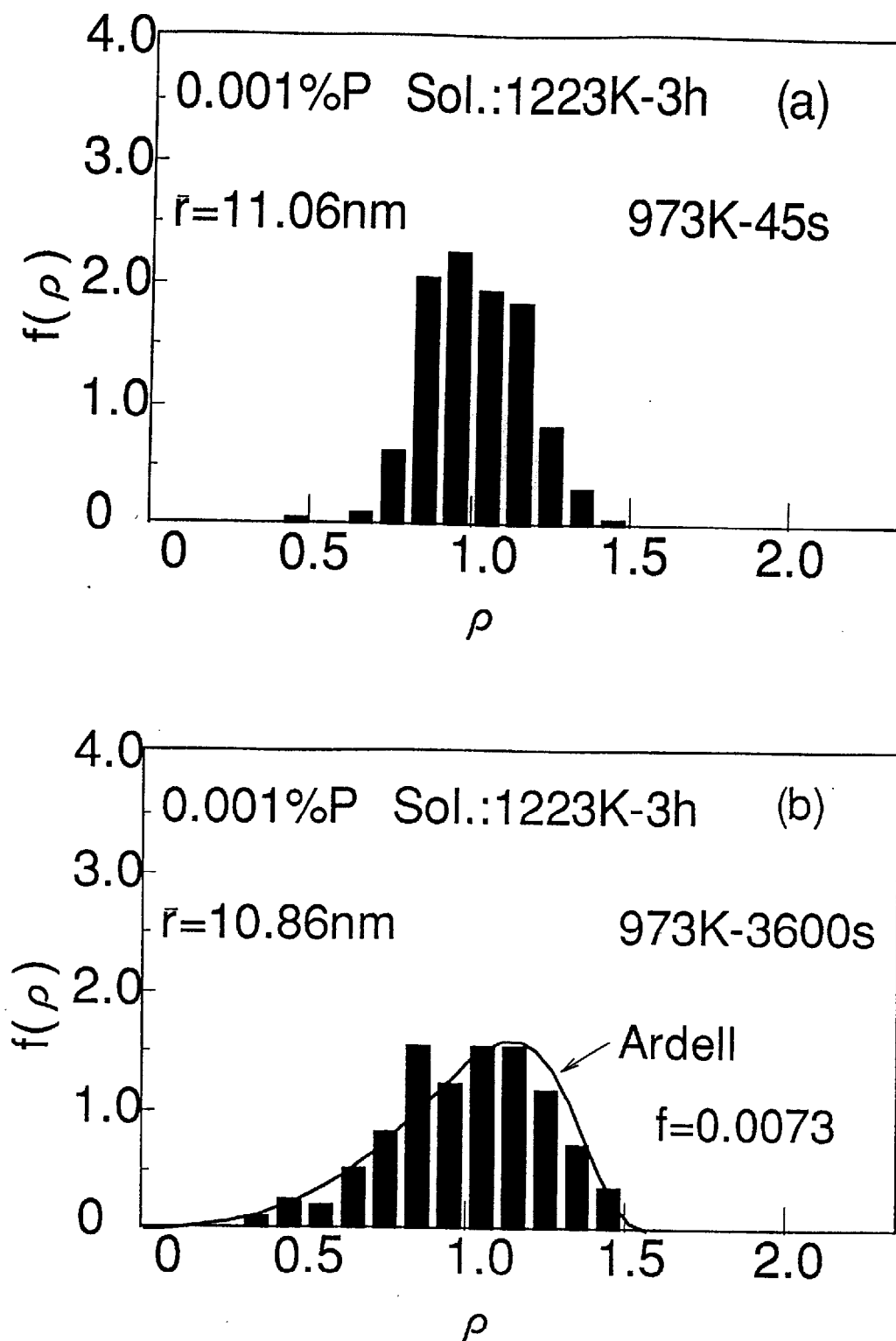


Fig.2-12 Size distribution of γ -Fe precipitates in a 0.001 mass%P alloy aged for (a)45s and (b)3.6ks at 973K after solution treated at 1223K.

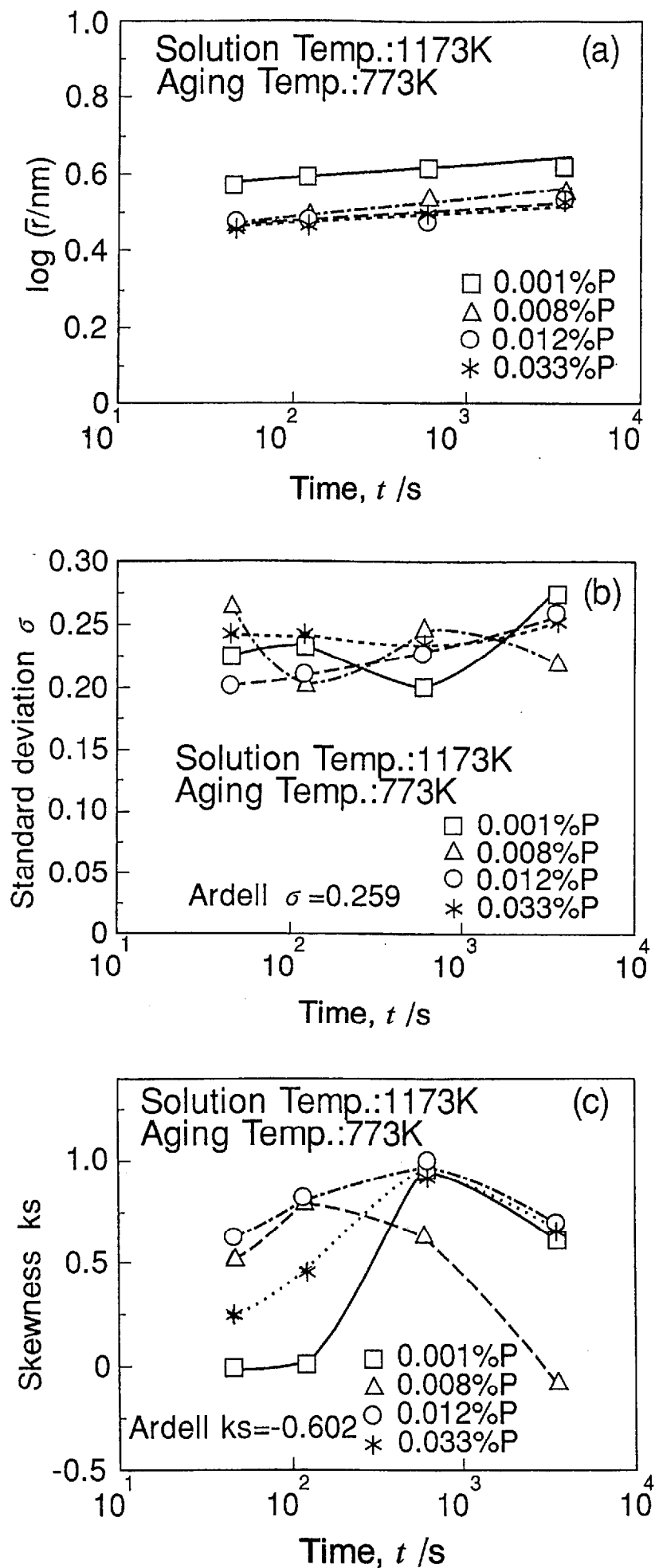


Fig.2-13 Variation of (a) mean radius, (b) standard deviation and (c) skewness of precipitate size during aging at 773K after solution treated at 1173K.

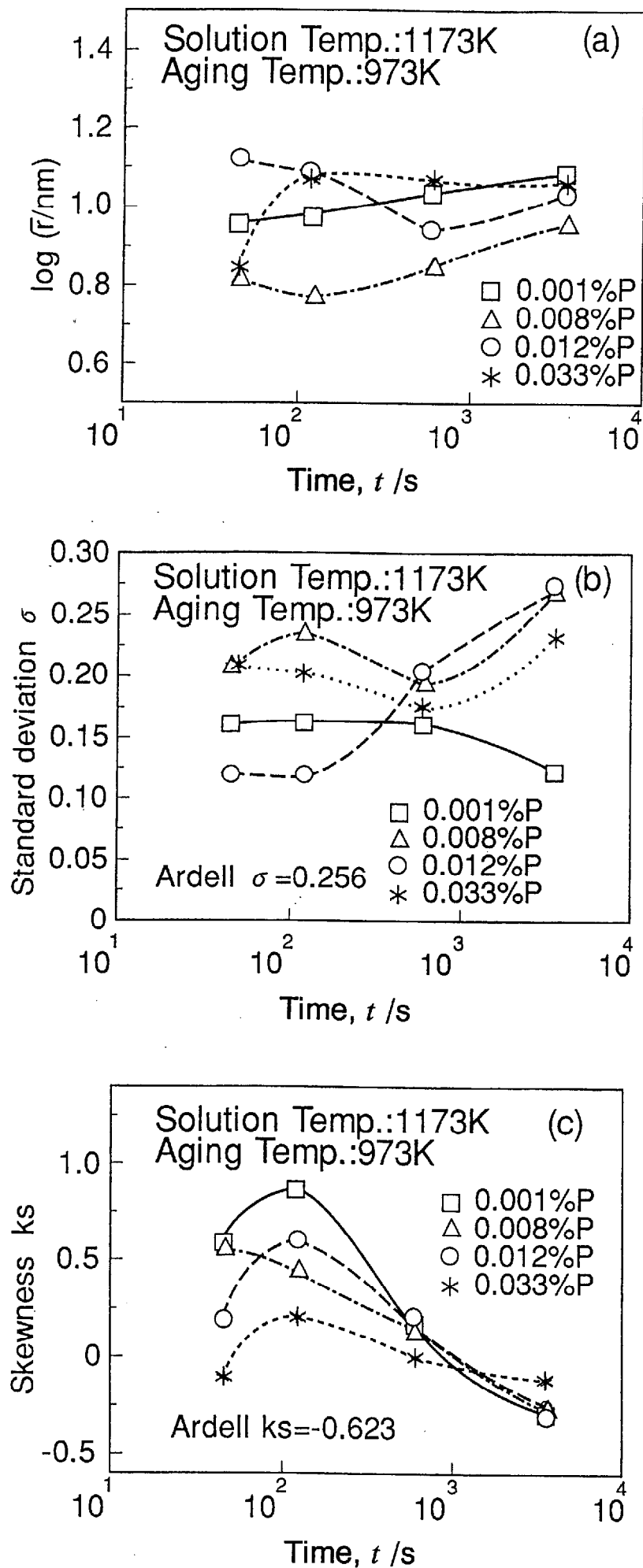


Fig.2-14 Variation of (a) mean radius, (b) standard deviation and (c) skewness of precipitate size during aging at 973K after solution treated at 1173K.

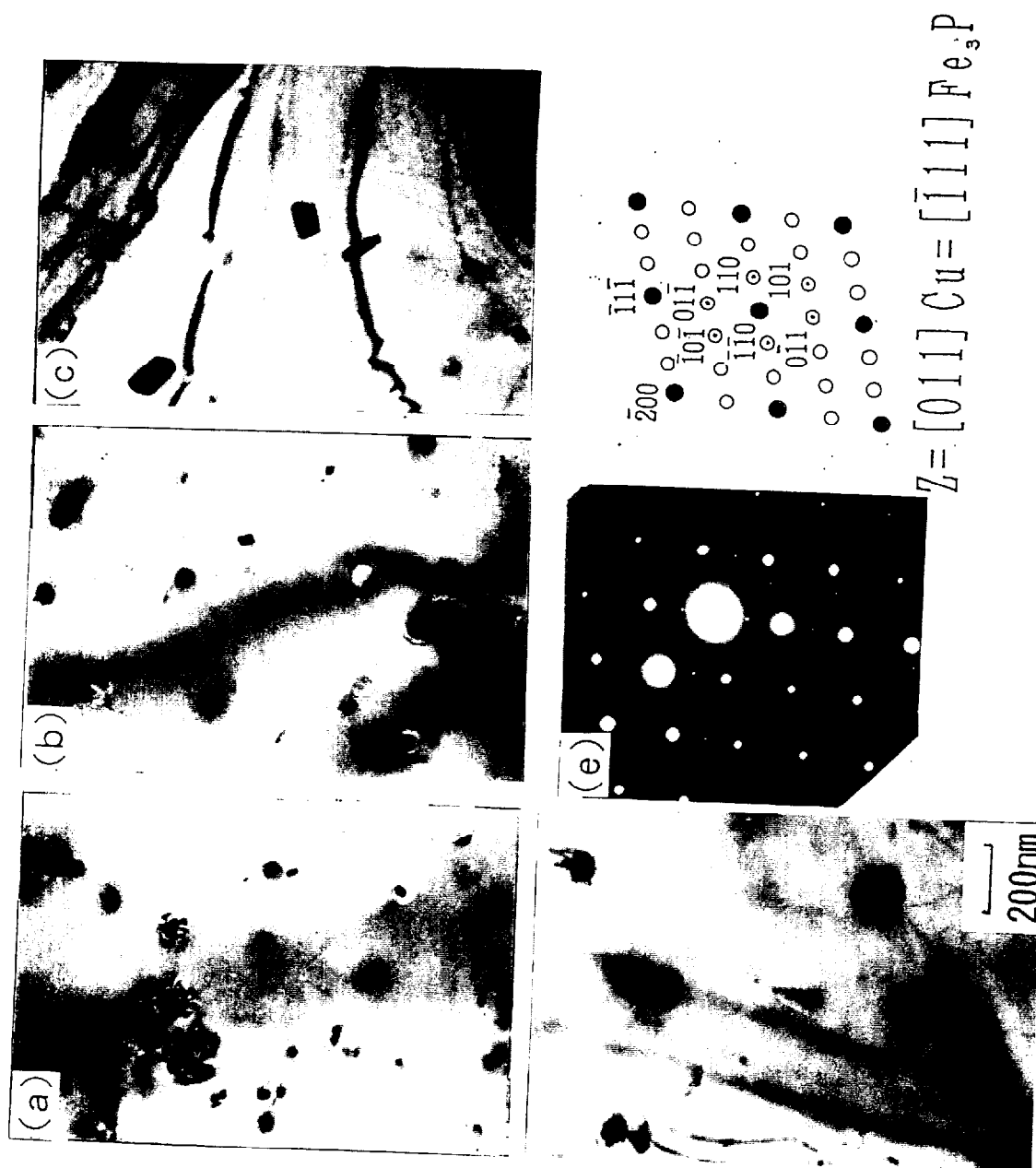


Fig.2-15 Transmission electron micrographs for a 0.033mass%P alloy aged at 973K for (a)120s, (b)600s, (c)3.6ks, (d)57.6ks and (e) diffraction pattern of precipitate.

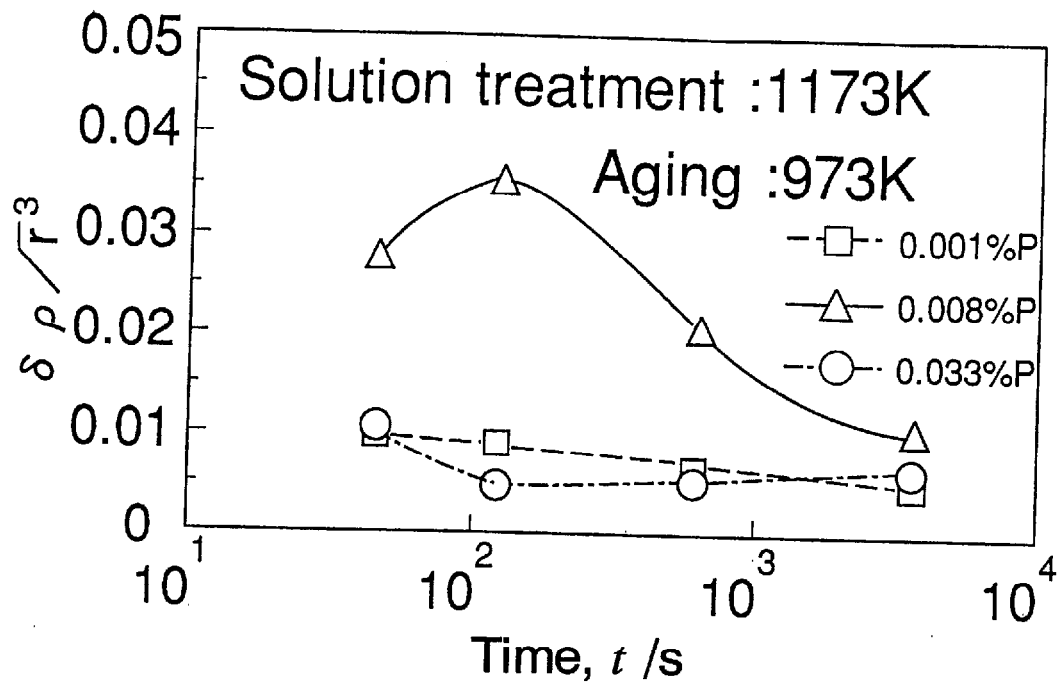


Fig.2-16 Changes in the parameter $\delta \rho / r^3$ during aging at 973K after at 973K after solution treated at 1173K in various phosphorous concentration alloys.

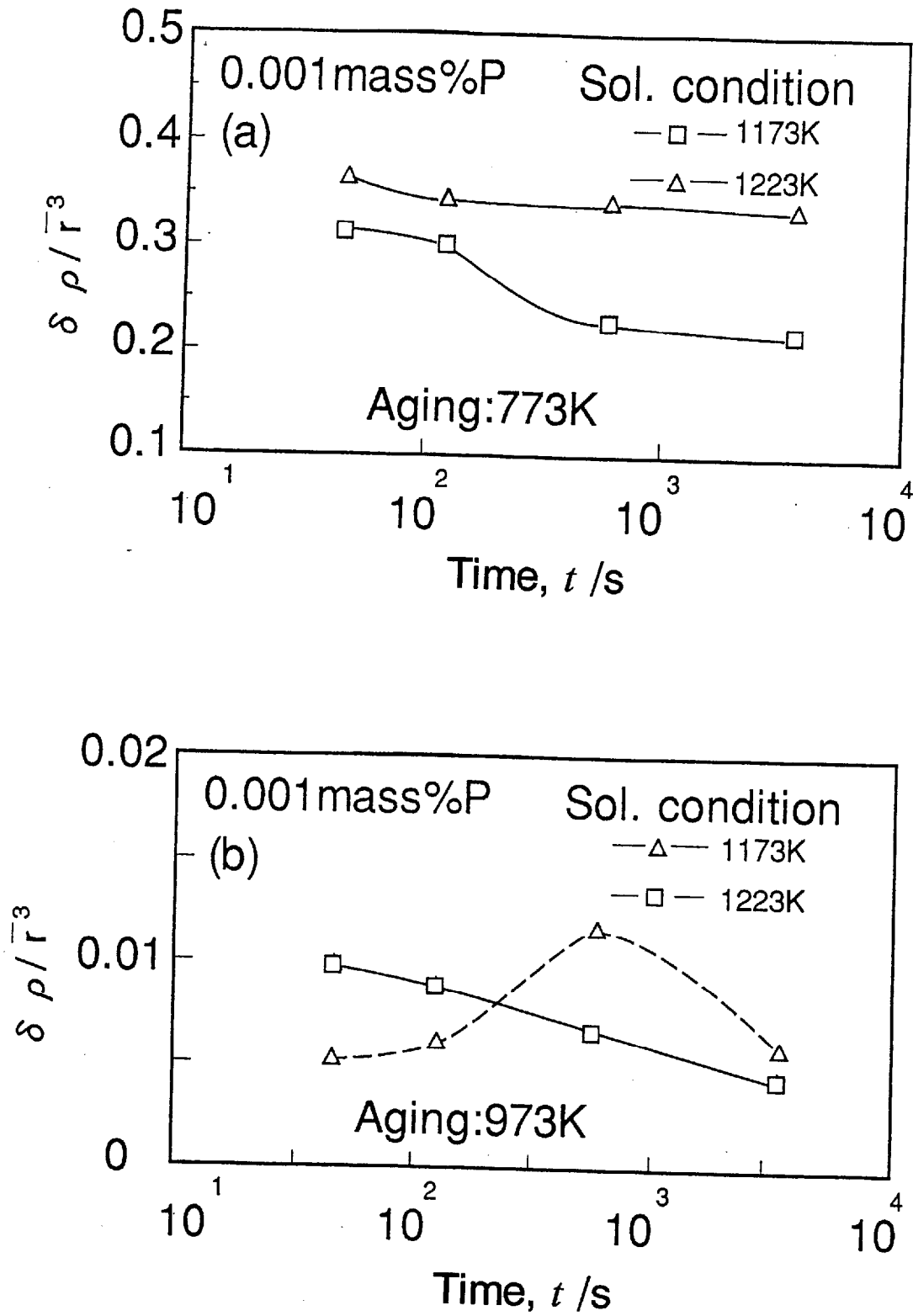


Fig.2-17. Changes in the parameter $\delta \rho / r^3$ during aging at (a)773K and (b)973K after solution treated at 1173K and 1223K in a 0.001mass%P alloy.

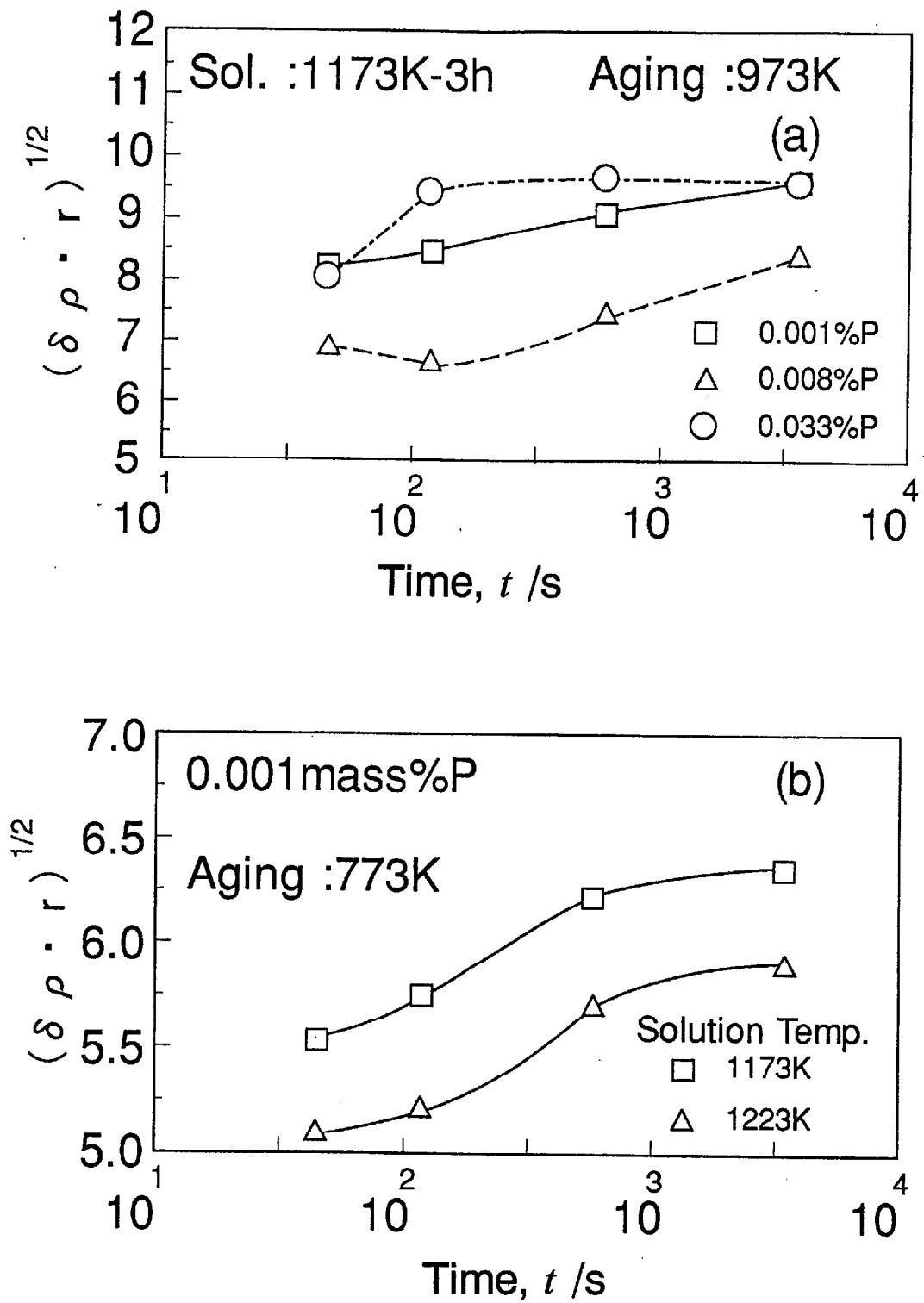


Fig.2-18 Changes in the parameter $(\delta \rho \cdot r)^{1/2}$ during aging. (a) Aging at 973K after solution treated at 1173K for containing various phosphorous content and (b) aging 773K after solution treated at 1173K and 1223K for a 0.001mass%P alloy.

3-2. Cu-Cr系合金の固溶Cr量の及ぼす析出挙動への影響

3-2-1. Cu-Cr系合金の析出挙動

時効前段階での固溶Cr量が及ぼす析出挙動への影響を解析するに当たって、添加したCrが溶体化処理段階で固溶状態にあることが必要となるため、Fig. 2-19に示したHansenの状態図⁽²⁻⁷⁾に基づいて溶体化条件を決定した。1273KでのCr溶解度は0.45mass%であるが、1173Kでは0.3 mass%程度であり、1273Kで溶体化処理を行えば、固溶のための駆動力も大きく比較的短時間で溶体化可能であると考えられる。そこで、1273Kにて3h (10.8Ks)保持を溶体化条件として各種温度で時効し、その場合の比抵抗変化をFig. 2-20、導電率変化より作成したTTP曲線をFig. 2-21、硬さ変化をFig. 2-22に示す。

Fig. 2-21に示したTTP曲線をみると析出の開始は全体的な傾向をみると、いずれのCr量においても、時効温度が低下するにつれて早まる傾向がある。析出開始時間(溶体化状態での導電率が0.23%Crで44.5%IACS、0.3%Crで41.5%IACSであり、開始線を0.23%Crでは45%IACS線、0.3%Crでは43%IACS線とした。)に関しては、組成の影響はあまり明確でない。析出の進行に関しては、0.23%Crおよび0.3%Crともに973Kおよび773Kにてともに早まる傾向にあるが、0.3%Crにおいては773K近傍の析出が特に顕著に早まる傾向にある。

Fig. 2-22に示した硬さ変化についてみると、773Kで時効を行ったものにおいて硬さの上昇が顕著であり、1.2ksにて0.23%Crではビッカース硬さHvで105、0.3%Crでは115とCr量の増加によって析出硬化量が増加している。それよりも高温で時効をおこなったものでは、明確な析出硬化挙動を示していない。鈴木ら⁽²⁻⁶⁾が報告しているように823Kよりも低温側と高温側において析出硬化メカニズムが異なることが予想される。

3-2-2. Cu-Cr合金の析出挙動の速度論的解析結果

Fig. 2-20に示したデータに基づき、Johnson-Mehl-Avramiの速度式により解析した結果をFig. 2-23に示す。各時効条件ともに単一の直線で評価できるため、単一反応により析出が進行していると考えられる。反応機構を特徴づける勾配の値を時効温度に対してプロットしたものが、Fig. 2-24であり、673Kから873Kの温度範囲および1073Kにおいては、ほぼ0.5~1の値を示しているが、973K付近では1.5~3と大きな値を示している。Cr量の影響についてみると、影響が明確に現れているのは973K近傍のみであり、Cr量の増加によって反応指数は増加している。この結果は、Table 2-4に示した反応指数の値と推定される現象の対応から、高温にて時効を行った場合には析出メカニズム的には核生成・成長が析出過程で同時に進行しており、Cr量の増加が核生成挙動に速度論的变化をもたらしたと考えられる。一方、時効を低温にて行った場合には、反応指数が小さな値

をとっているため、核生成が析出初期に著しく活発となると考えられるため、Cr量の効果は析出初期の核生成段階のみに現れ、析出進行過程において核生成が不活発で析出相の成長が優先的におこる場合には、析出反応のメカニズムに関して、Cr量の影響は現れないと考えられる。

3-2-3. 透過電子顕微鏡による析出相観察結果

Fig. 2-25から2-27に773Kから973Kにて時効を行った場合の析出相の明視野像を示す。Fig. 2-25は各種時効温度において生成する析出相について示したものであり、773Kでは微細な歪コントラスト、873および973Kでは楕円体上の析出相が観察される。従って、低温にて生成する析出相は整合析出相と考えられる。Fig. 2-26は973Kで時効を行った場合の比較的析出初期段階に相当する条件(973K-1.2ks)について示したもので、析出サンプルを傾斜させて観察すると、析出相の周りに歪が存在していることがわかる。このことは、比較的高温で析出した場合も、析出初期段階においては整合的に析出していることがうかがえる。Fig. 2-27は773Kにて時効を行ったサンプルのさらに高倍率写真を示したもので、1.2ksの段階では球状の整合析出相(析出相)が生成した時に近いコントラストであるが、192h時効を行ったものでは、歪コントラストは存在しているがむしろ針状析出相が整合に生成した場合に近いものである。(コントラストの形態が無コントラスト帯方向に伸びている。)Cu中のCrの析出については、Weatherlyら⁽²⁻²²⁾がbcc構造をもつCrが母相とKS関係をもって整合的に析出するという報告とKnightsら⁽²⁻²³⁾が析出初期(核生成)段階においてCrはfcc構造をもち整合的に析出し、粗大化とともにbccに構造変化を起こすという報告とがある。今回の観察結果では、低温析出相は析出初期段階では球状に近く、成長するにつれて針状に近づいていると考えられるため、時効の初期段階ではbccが歪んだ状態でbcc構造を取り、成長するに従って界面構造が半整合的(たとえばK-S関係)になると同時にbcc構造に変化していると考えたほうがむしろ自然であると思われる。これは、773K-192hでは写真上ですでに析出相の周りに界面転位が観察されるため、界面が半整合化している可能性も考えられるためである。一方、比較的高温(973K)にて時効を行ったものでは、歪コントラストは観察されるものの異方性が強いために、析出初期よりfcc構造で存在しないかあるいは、核生成後すぐにbcc構造に変化し界面が半整合的になっているものと考えられる。これは、界面に歪コントラストは存在しているが、同時に析出相と母相との間に界面転位が観察されることからうかがえる。

3-2-4. Cu-Crの析出強化機構について

Cu-Cr合金における析出硬化は時効温度823K以上の高温下にて、起こり難くなる傾向にあったが、823K以下と823K以上での析出相の結晶構造の違いと核生成挙動の違いとに起因していると考えられる。823K以下にて観察される析出相は、析出のかなり後期段階まで球状に近い歪コントラスト

をもっているため整合相として存在していると思われるが、823K付近以上の温度においては、析出初期段階よりすでに、針状・板状に近く弱い歪コントラストを示しているため、析出相は整合相でなく、Weatherlyら⁽²⁻¹²⁾が報告しているように、界面は半整合的で析出相はbctもしくはbccに近い構造をもっていると予想される。低温において歪コントラストの明確な析出相が微細に存在する理由としては、低温下では母相および析出相の降伏応力が大きく析出によって生じる弾性歪に耐え得ることと、核生成の駆動力が歪エネルギーを考慮しても十分に大きいことより、析出初期段階において非常に大きな核生成頻度となるものと考えられる。また、時効温度において凍結される過剰空孔が多いことなども、その促進要因となっていると思われる。一方、高温下では、母相および析出相の降伏応力が小さく、しかも核生成の駆動力が小さいため、析出初期段階における核生成頻度が小さく、析出進行過程においても核生成が継続して起こるものと考えられる。これらを析出硬化機構の面から考えると、母相に整合な状態が析出の比較的後期まで継続する低温時効下では、析出硬化は整合歪み強化もしくは析出相のCutting抵抗⁽²⁻²¹⁾によっておこり、析出相の粗大化が起こり、析出硬化がOrowanタイプのメカニズムに変化するまで析出量に応じて析出硬化はおこるものと考えられる。一方、高温下では析出相は析出初期段階より半整合的であるため、析出相のCutting抵抗による硬化は起こらず、時効初期よりOrowanタイプのメカニズムによる強化がおこるものと考えられるため、時効によって核生成がおこり、析出相間距離が小さくなる過程においては硬化がおこるが、析出量が一定化し、析出相の粗大化(オストワルド成長)過程に達した場合に軟化が始まると考えられる。これらの考察結果については、5章においてさらに詳細に検討を行う。

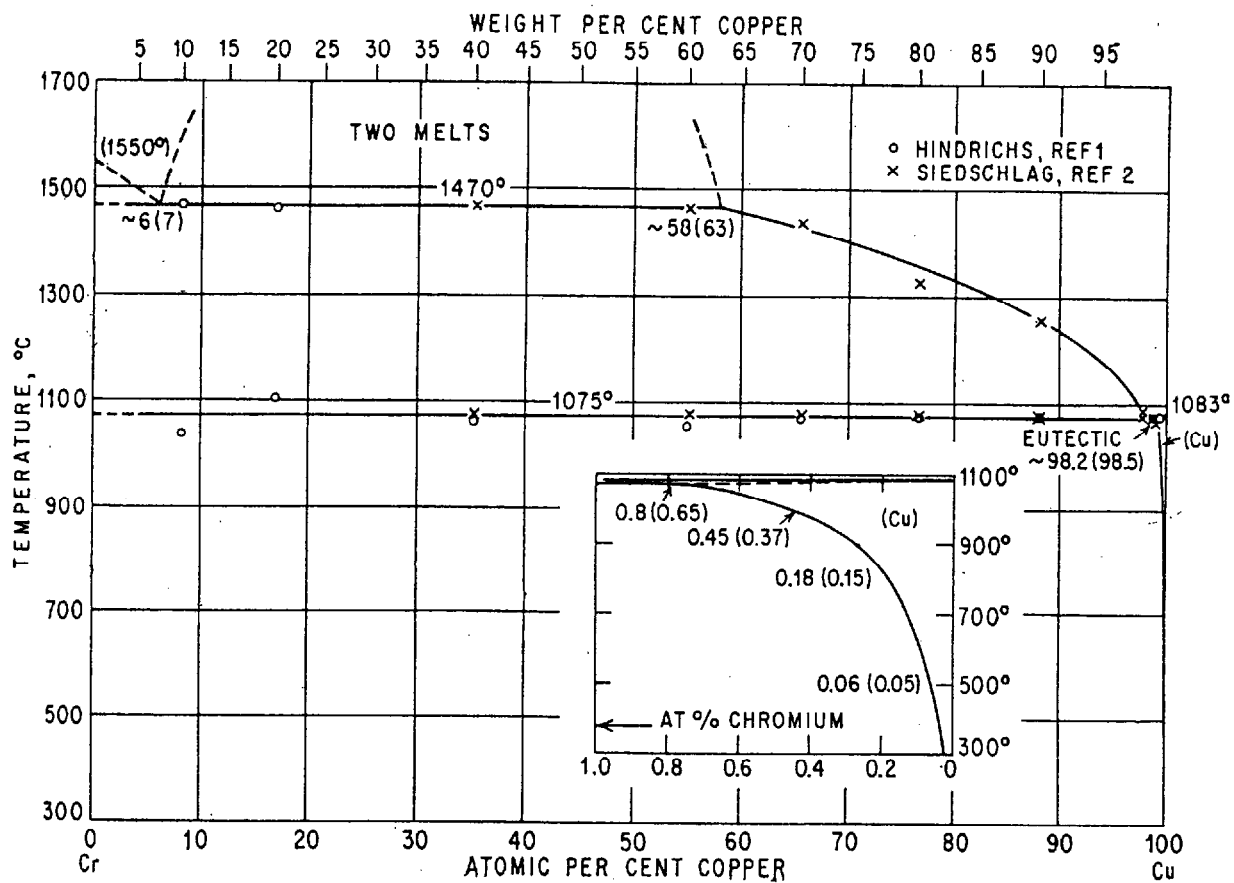


Fig.2-19 Equilibrium phase diagram in Cu-Cr system.

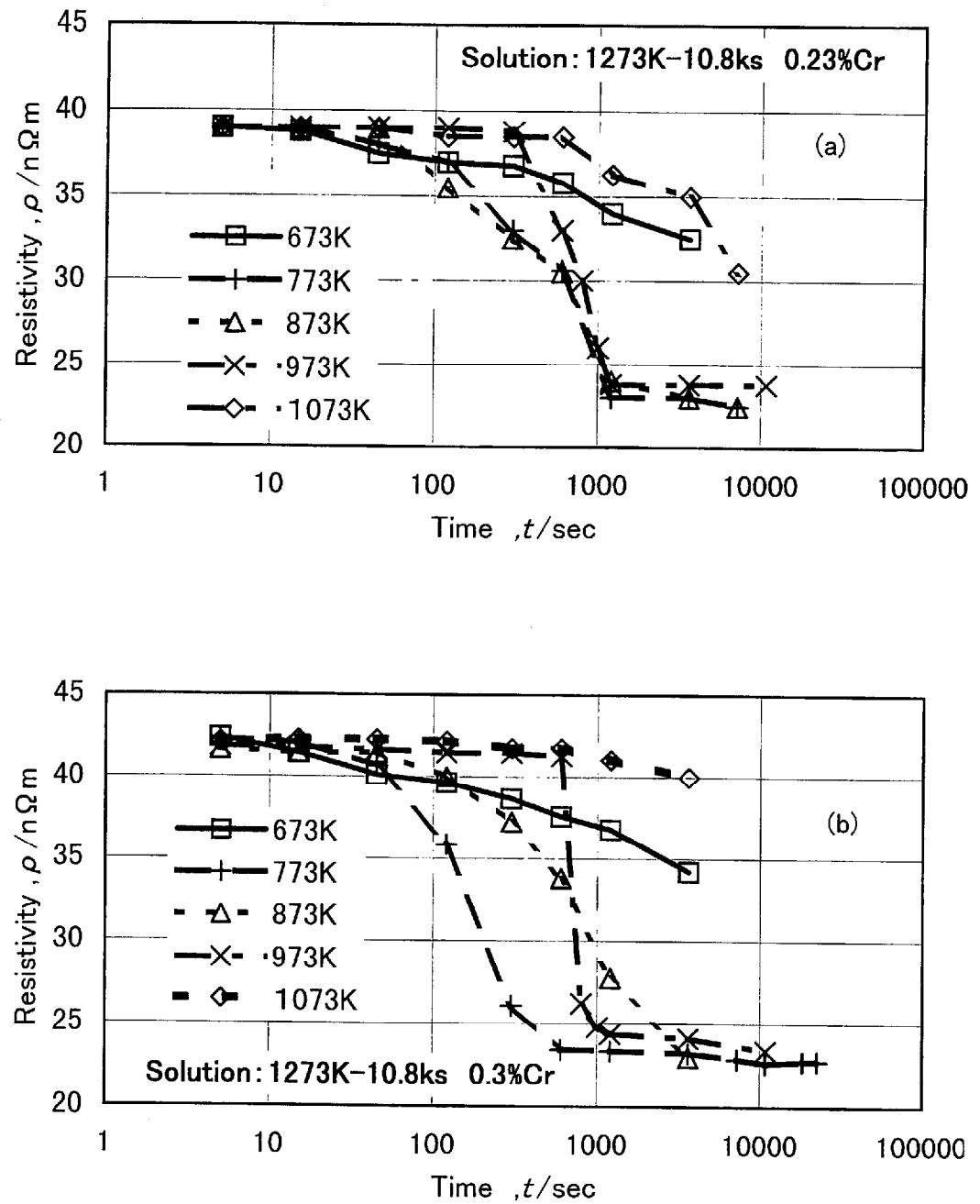


Fig.2-20 Resistivity changes during aging at various temperature in (a) 0.23mass%Cr alloy and (b) 0.3mass%Cr alloy.

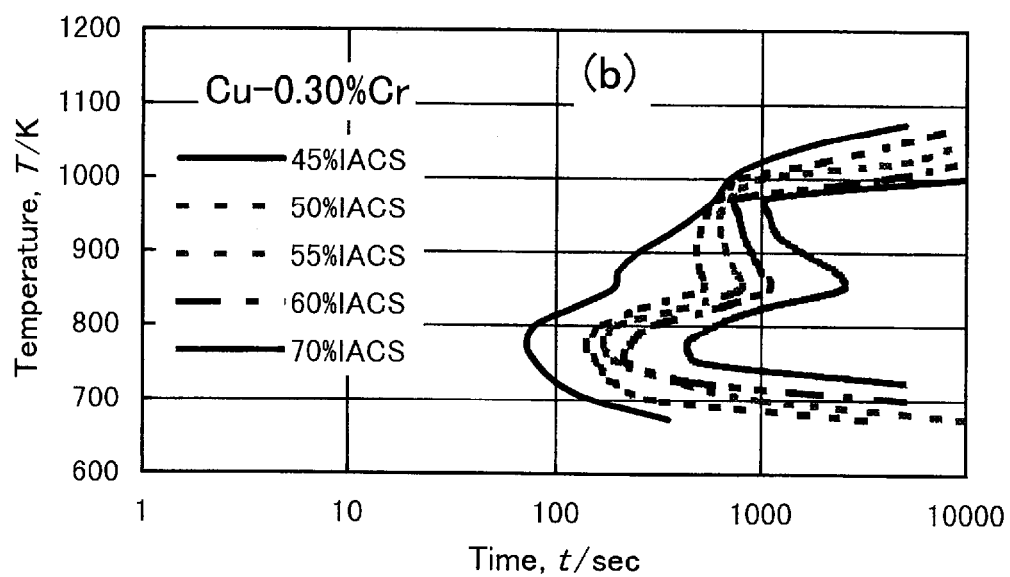
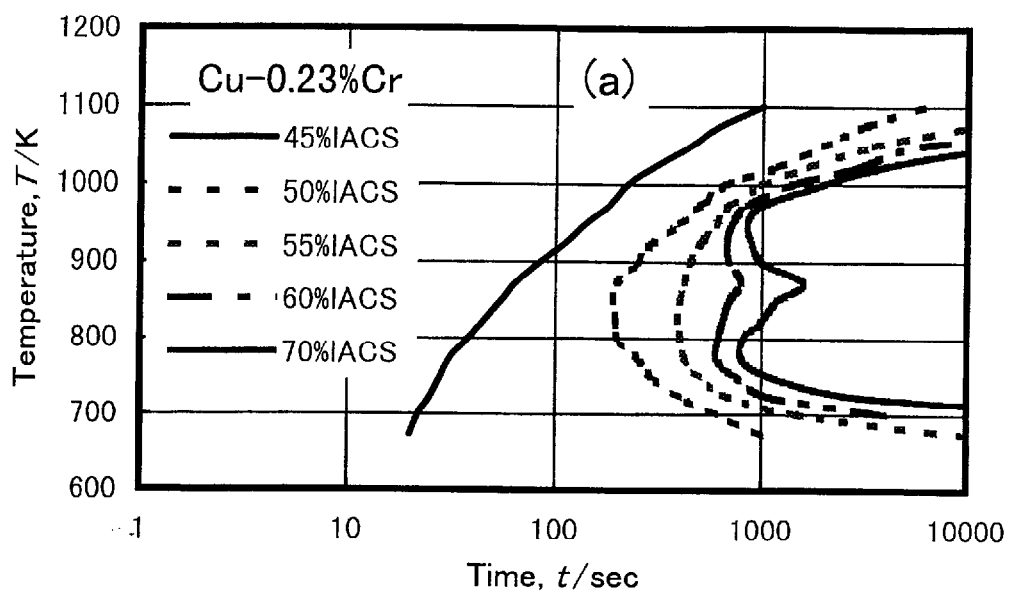


Fig.2-21 Time-temperature precipitation diagrams during isothermal aging in (a)0.23mass%Cr alloy and (b)0.3mass%Cr alloy.

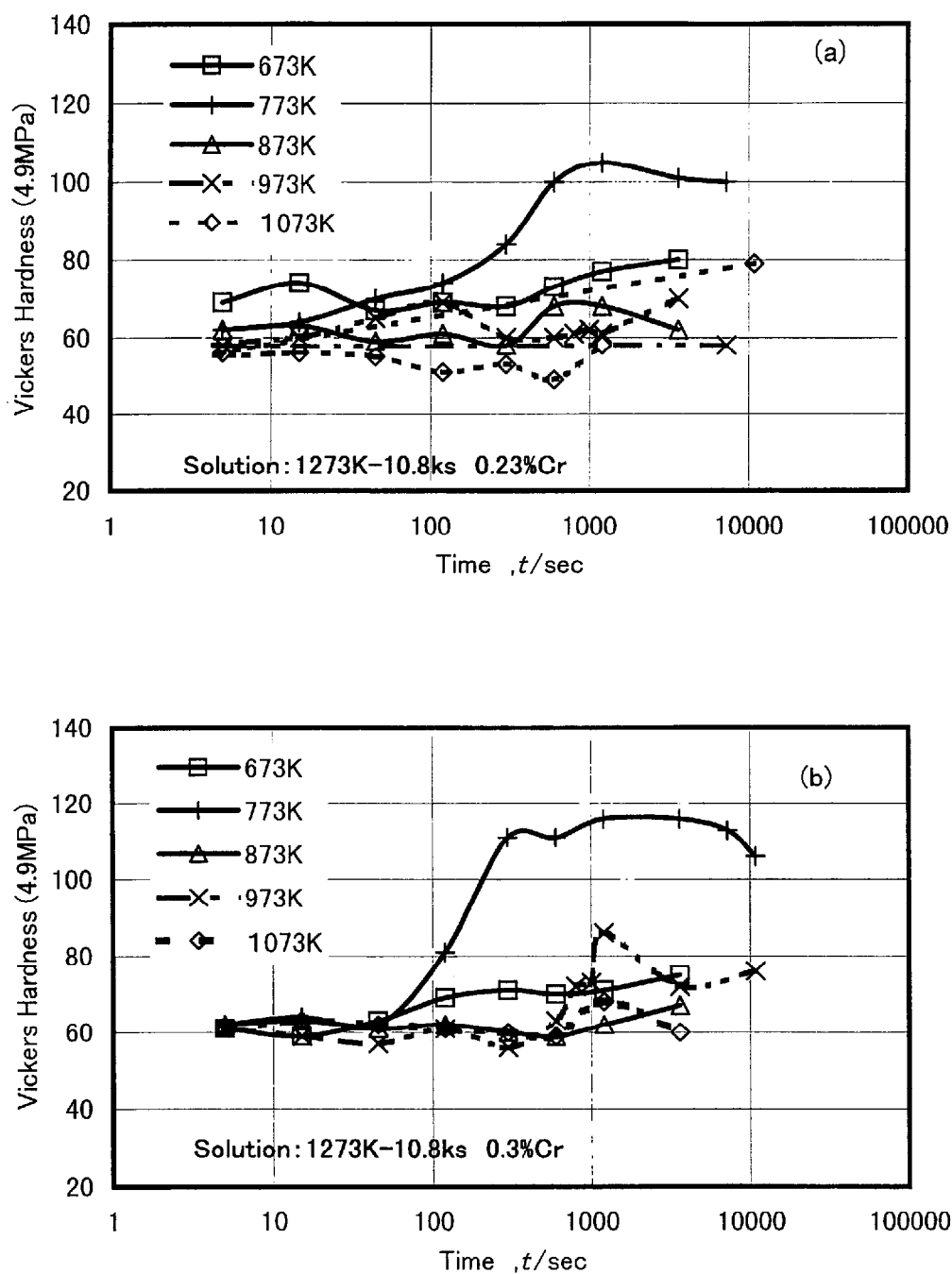


Fig.2-22 Hardness changes during aging at various temperature in (a) 0.23mass%Cr alloy and (b) 0.3mass%Cr alloy.

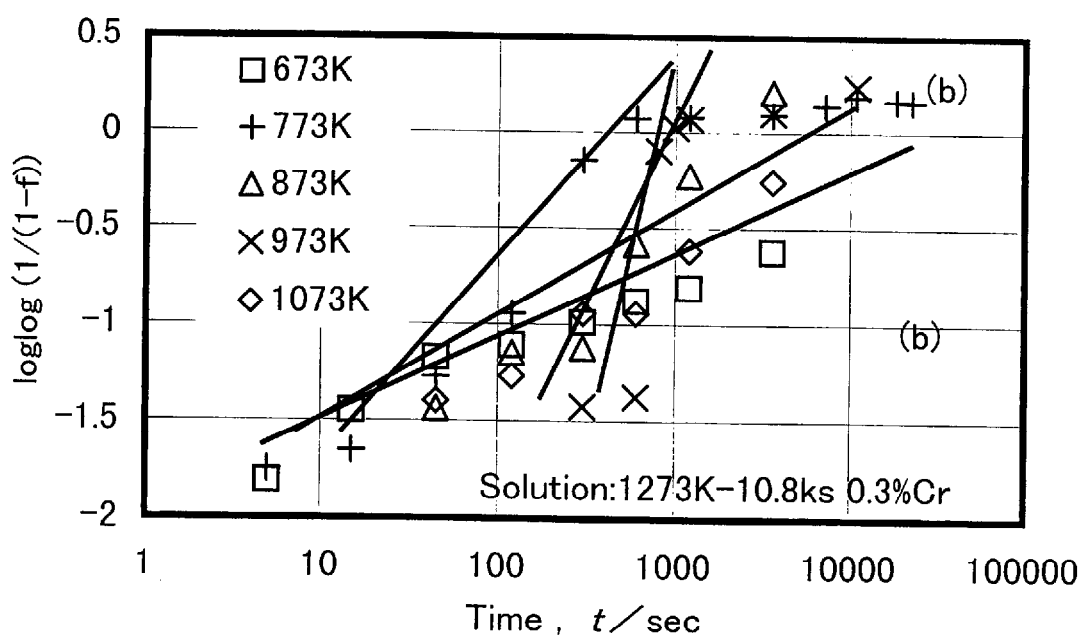
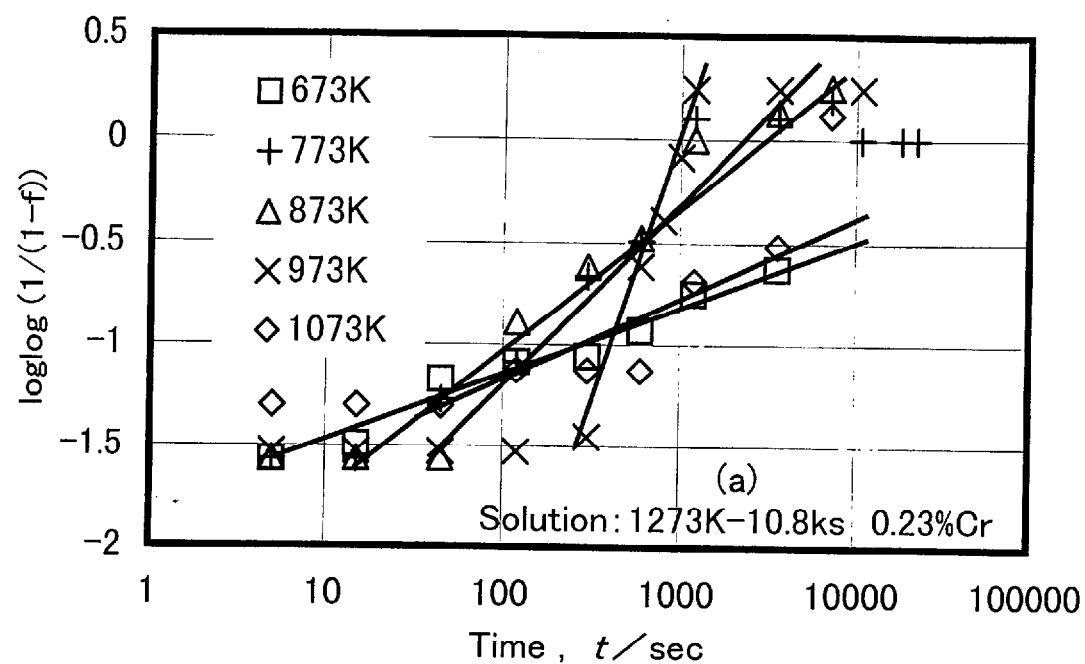


Fig.2-23 Avrami plot of precipitation fraction and time in (a)0.23massCr alloy and (b)0.3mass%Cr alloy.

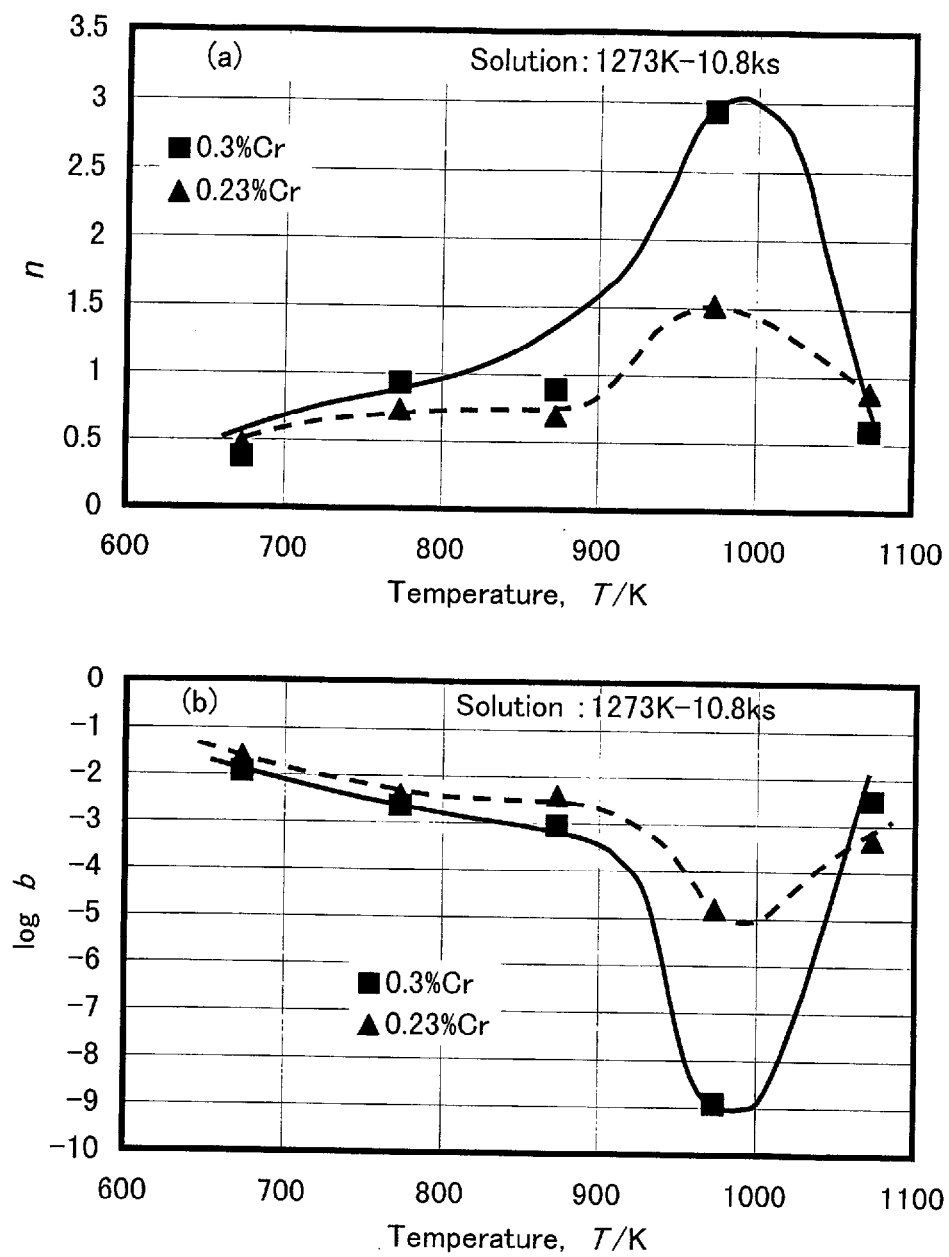


Fig.2-24 Values of parameter based on the results in KJMA equation analysis. (a)reaction index n , (b)logarizm of kinetic constant $\log b$.

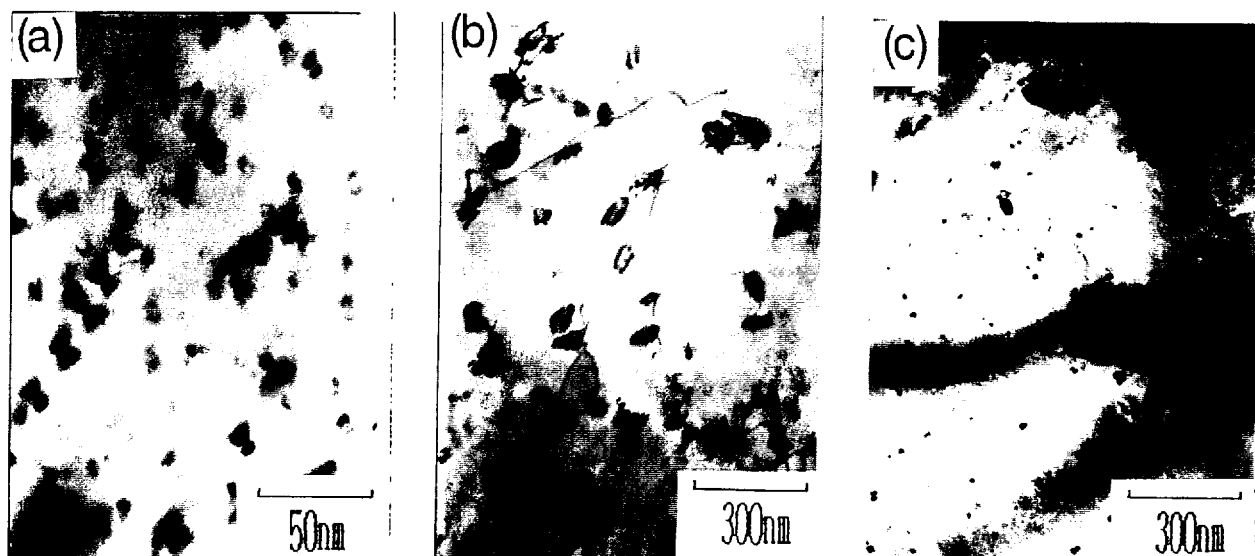


Fig.2-25 TEM images of precipitates in Cu-0.3mass%Cr alloy aged at (a)773K for 1.2ks, (b)873K for 3.6ks and (c)973K for 18ks.

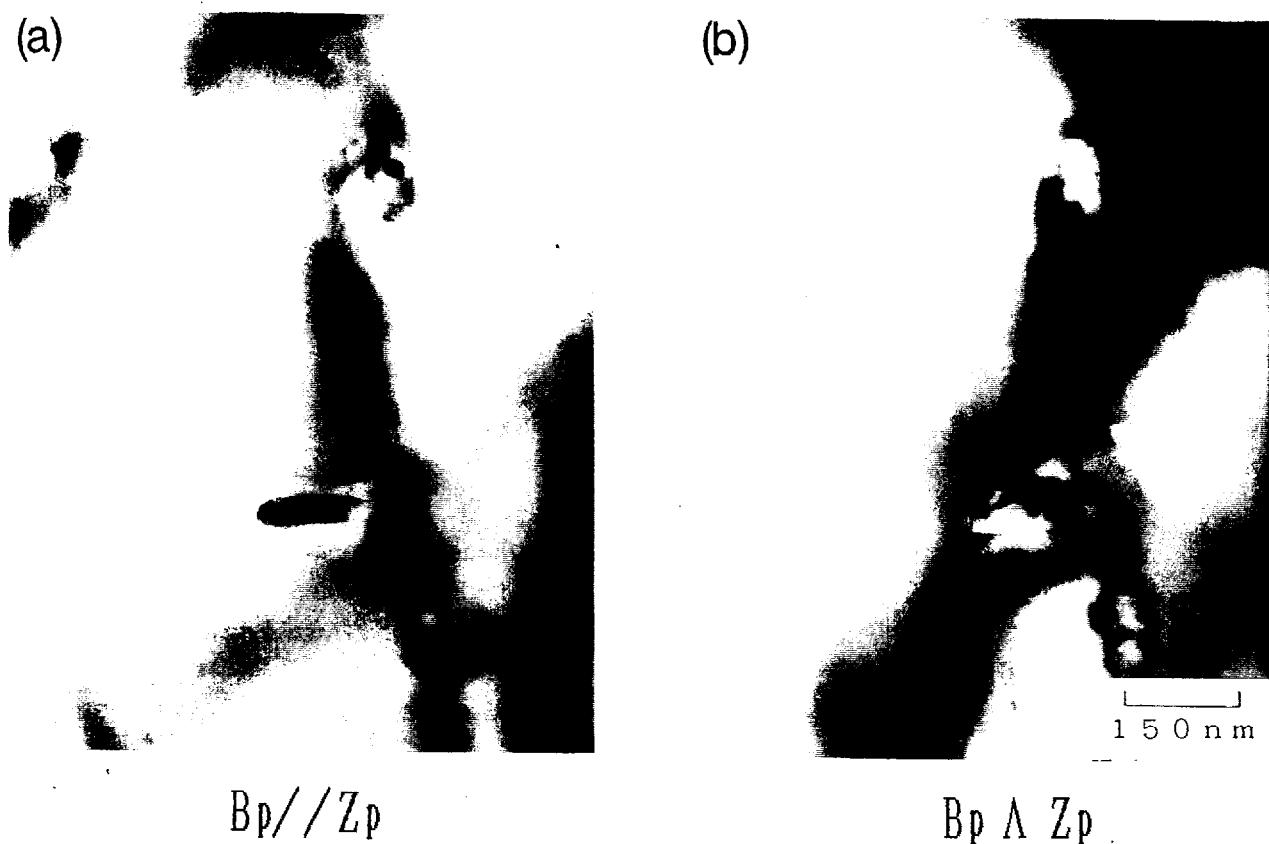


Fig.2-26 TEM images of precipitates in a Cu-0.3mass%Cr alloy aged at 973K for 1.2ks. (a)Beam direction is parallel to zone direction of matrix (Beam//Zone) and (b)beam direction is not parallel to zone direction of mairix (Beam^Zone).

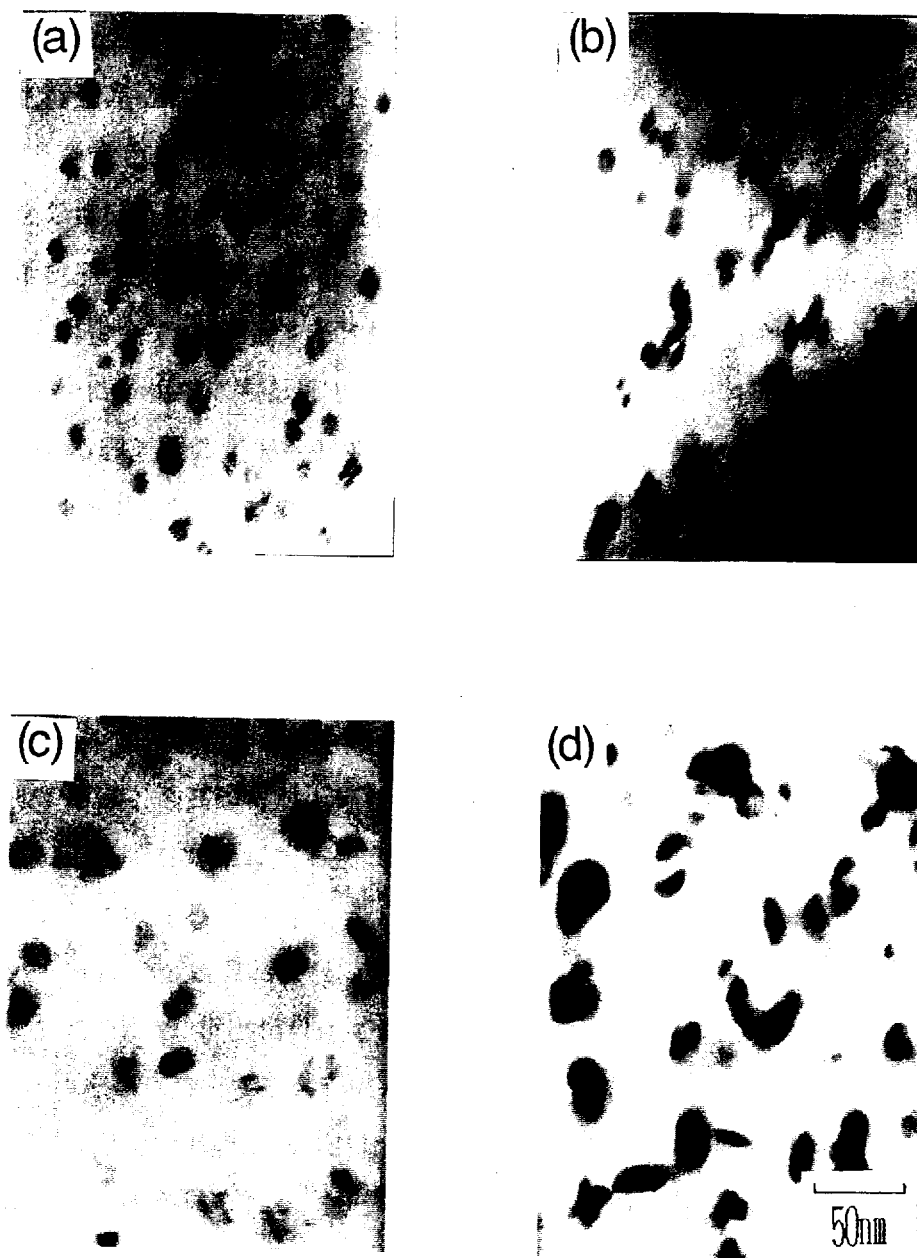


Fig.2-27 TEM images of precipitates in a Cu-0.3mass%Cr alloy aged at 773K for (a)1.2ks(with Beam//Zone),(b)1.2ks(with Beam $\wedge$ Zone) ,(c)192h (with Beam//Zone) and (d)192h(with Beam $\wedge$ Zone).

3-3. Cu-Ni-Si系合金の析出挙動およびニッケル、シリコン量の影響

3-3-1. 析出進行過程における比抵抗および硬さの変化

組成の異なる各合金を773Kで時効した時の時効過程での比抵抗値の変化をFig. 2-28に、また、溶体化処理後の比抵抗値からの変化量をFig. 2-29に示す。Fig. 2-28より組成の違いによって、析出による比抵抗変化過程が異なることがわかるが、合金組成におけるニッケルとシリコンの比、Ni/Si比が1よりも大きい合金では、漸近する比抵抗の値は、ほぼ同じく $40\text{ n}\Omega\text{m}$ であることが判る。このことは、析出処理後に母相中に残る析出成分は、Ni/Si比が1よりも大きい合金ではほぼ同じであり、合金組成比による固溶限の変化も小さいと考えられる。Fig. 2-30に示す岡本の報告したNi/Si比が2およびNi/Si比が2.5の位置での組成断面図⁽²⁻¹⁰⁾において、組成比が変化しても固溶限変化が見られないことから、これらの挙動の妥当性がうかがえる。比抵抗変化で示したFig. 2-29をみると各Ni/Si比とも合金組成の増加とともに析出量に相当する比抵抗変化が大きくなり、また、析出の開始もはやくなる傾向にある。

同じ時効温度条件での各合金の硬さ変化をFig. 2-31に示す。硬さ変化も比抵抗変化と同様に合金組成が増加するほど最高硬さが上昇し、硬化の開始がはやくなる傾向にある。Fig. 2-31よりNi/Si比は2近傍で最も硬さが上昇する傾向にある。

3-3-2. 時効により生成する析出相

Cu-Ni-Si合金では、合金組成およびNi/Si比の変化によって析出挙動および析出硬化が変化することが確認されたため、析出相自体に対する影響について検討した。

Fig. 2-32はニッケルを4at%含有する各種Ni/Si比の合金で、773Kで72ksの長時間時効を行った場合のTEM像である。析出相の形態は、Ni/Si比が増加するにつれて不定形をしたコントラストから球状 γ' -コントラストに変化する傾向が見られる。また、析出相のサイズは、Ni/Si比が大きくなるにつれて小さくなる傾向にある。Fig. 2-33に4at%Ni合金について、析出相サイズとNi/Si比の関係を示す。Ni/Si比の増加とともに析出相サイズが減少する傾向は、比較的短時間(600s)から長時間(7.2ks)にわたって保たれている。各合金において母相(α 相)の[100]方向から電子線を入射したときの回折パターンを示したものがFig. 2-34に示す。母相による基本スポットの周りに、析出相による強度の弱いスポットが観察される。スポット強度の強弱の差はあるものの、これらの回折スポットはいずれのNi/Si比の合金においても存在している。最も強く現れたNi/Si比が1の合金においてスポットの位置を模式的に表すとFig. 2-35のようになり母相の基本スポットの周りに存在するストリーク状のスポットと母相の規則格子斑点の位置に存在するスポットの2種類が観察される。そこで、Ni/Si比が1および3の合金において、それぞれのスポットを用いて暗視野像観察をした。その結果をそれぞれ、Fig. 2-36からFig.

2-38に示す。母相スポットの周りに存在するストリーク状のスポットから得られる析出相は板状形態をしており、母相の[110]方向に成長している。一方、規則格子斑点より得られる析出相はほぼ球状形態をしている。これらは、Ni/Si比によらず同じ傾向を示していることより、存在する析出相の種類は、Ni/Si比が1から3の間で変化しても変わらないと考えられる。また、板状形態の析出相の分布に注目すると、垂直方向のバリエーションの析出相が見られるため、Fig. 2-34に示した回折スポットは2つの直交するバリエーションの析出相によるものが重なり合ったものであることがわかる。そこで、1方向のみのバリエーションのスポットに注目して回折パターンの解析を行うと斜方晶系でoP12系に属するNi₂SiとcP4系に属しL1₂構造をもつNi₃Siが共存する組織であることがわかる。各析出相に対して報告されている結晶データをTable 2-5に示す⁽²⁻²⁴⁾。また、析出相Ni₂Siと母相の結晶学的方位関係について、原子位置をもとに考えると、Fig. 2-39に示したように α Cuの(110)面上の原子とNi₂Siの(010)面上の原子位置に重なり合いがみられる。従って、方位関係はNi₂Siの格子定数を $a=0.499\text{nm}$ 、 $b=0.372\text{nm}$ 、 $c=0.706\text{nm}$ とすると、

$$(110) \alpha \text{Cu} // (001) \text{Ni}_2\text{Si}$$

$$[001] \alpha \text{Cu} // [010] \text{Ni}_2\text{Si}$$

と表される。さらに、格子定数の値を用いて、母相と析出相の間の格子ミスマッチ量を計算すると、次のようになる。ただし、母相の格子定数はCuの値を用いた。

$$[110] \alpha \text{Cu}: -2.34\%$$

$$[001] \alpha \text{Cu}: +2.90\%$$

これより、析出相の優先成長方位[110]に対して、ミスマッチが小さいことがわかる。従って、Ni₂Siが板状形態をしているのは、母相とのミスマッチの異方性によるものと考えられる。ここで示した、Ni₂Siとマトリックスの方位関係はLockyerら⁽²⁻¹¹⁾の報告している結果とは異なるが、回折パターンの解析結果および析出相の優先成長方位の面から、今回の結果が妥当と考えられる。

Fig. 2-40に、Ni/Si比が2で4at%ニッケルを添加した合金において、母相の(100)面に対して垂直入射条件で撮影した高分解能像を示す。Fig. 2-40(a), (b)に母相の[110]方向に伸びる析出相と球状の相がそれぞれ観察される。これらは、それぞれ、上述のNi₂SiおよびNi₃Si相であり、電子回折、および暗視野像観察によって得られた結果と一致している。

3-3-3. Cu-Ni-Si合金の析出挙動に及ぼす時効条件の影響

1223Kで3.6ksを溶体化処理として各種温度で時効した。その場合の比抵抗変化をFig. 2-41、導電率変化より作成した等温析出曲線曲線をFig. 2-42、硬さ変化をFig. 2-43に示す。

比抵抗変化についてみると、いずれの温度条件においても典型的なS曲線形状を示している。

析出の開始時間は、低温(773K)及び高温(973K)において早くなる傾向にある。導電率に換算して示した等温析出曲線においては773Kと973K付近に2段のノーズが観察され、893K付近を境にして析出機構が異なる可能性を示している。

硬さ変化についてみると、773Kにて時効を行った場合には、最高硬さがHv190にも達している一方、873KではHv100程度にしか達していない。つまり、析出量を表す比抵抗変化量を各時効温度で比較すると、時効が高温化するほど、析出量変化に対する析出硬化量が減少している傾向にある。このことは、析出相の分布状況が時効温度によって変化しているか、もしくは析出相そのものが変化していると考えられる。

そこで、等温析出曲線の上部および下部ノーズ先端温度に相当する973Kおよび773Kにて3.6ks時効した試料において、透過電子顕微鏡による析出相の観察を行った。Fig. 2-44に析出相の明視野像および回折パターンを示す。773K時効条件では歪みコントラスト存在しているのに対し、973K時効条件では、界面に歪みコントラストが観察されないことから、773K時効条件と比較して、析出状態が変化していることがわかる。また、973K時効材の析出相において回折パターンを解析するとNi₃Siであり、析出相結晶構造自体には変化はないことがわかる。

以上のことから等温析出曲線における各ノーズにおいて生成する析出相が同一であると考えられるため、2段ノーズの形成が析出相の生成過程の違いによって起こると思われる。

さらに、析出初期段階に相当する773Kおよび973Kにてそれぞれ120sおよび600s時効を行ったサンプルの明視野像の観察を行った。その結果をFig. 2-45に示す。773Kにおいては3.6ks時効を行った場合と同じく整合歪みコントラストが観察されるが、973Kにおいては時効初期段階から整合歪みは見られないことから時効初期より析出状態の温度依存性があることがわかる。しかしながら、高温にて生成した析出相もfacet状の界面が観察されることより、各生成段階では、部分整合的に生成し、成長過程で非整合化した可能性がある。

以上のことから考えると、上部ノーズ温度域において析出が早く起こるのは、下部ノーズ温度域とは異なり、半整合的に生成した析出相が成長過程で非整合化し、異相界面の移動度高くなったためと考えられる。

析出挙動の時効条件依存性をさらに詳細に解析するために、Fig. 2-41に示したデータに基づき、Johnson-Mehl-Avramiの速度式により解析した結果をFig. 2-46に示す。未反応域および析出後期を除き各時効条件ともに単一の直線で評価できるため、単一反応により析出が進行していると考えられる。反応機構を表す勾配の値は1.2~1.5までの値を示している。この値はTable 2-4に示された結果と対応させると、析出進行過程で核生成と成長が同時に進行する場合の指数の値

に一致している。速度論的解析結果に基づいた場合には、Cu-Ni-Si合金における析出機構は、温度によってほとんど変化しないと考えられる。しかしながら、Fig. 2-42に示した等温析出曲線より考えた場合には、897K以下で析出が急激に起こりやすくなっているため、析出機構自体には変化はなくても、析出速度自体を加速する何らかの因子が作用して居るものと考えられる。硬さ変化からみると低温側で著しく硬化する傾向にあることから、核生成速度の経時変化における特徴は変化しない状態（速度論的特徴は変化しない状態）にて、核生成速度の絶対値自体が大きくなるものと考えられる。（つまり、核生成速度 I 、時間依存項 f_t 、係数項 k とした場合、核生成速度 $I = k \cdot f_t$ の k が大きいということである。） k は1)析出を律速する成分の拡散係数、2)核生成サイト数、3)核生成サイトに依存する自由エネルギー（弾性歪、界面エネルギー）項などを含んでいる。この中で1)は温度によって不連続的には変化しない（ボルツマン因子に従う）ため、1)因子によって低温域の k が大きくなるものではないと考えられるが、2)および3)については、時効温度が低くなるほど析出相の臨界核のサイズが小さくなるため、 k の大きさに寄与する因子として考えることができる。ただし、Cu-Ni-Si合金においては、析出の進行が単一反応によって表すことができるため、先に示したCu-Fe合金等のように、析出初期段階において空孔と溶質原子がクラスター化を起こし、それが析出核となっているとは考えられにくい。その理由は、クラスターは過剰空孔の存在によって焼き入れの際に急速に生成されるものであり、仮に焼き入れの際に、溶質と空孔のクラスターが形成される場合されたと仮定すると、析出初期にはクラスターの影響を受けて、核生成挙動が変化し、析出初期と析出進行段階において単一反応指数を示さなくなると考えられるためである。また、Cu-Ni-Si合金においては析出の進行がCu-Fe合金やCu-Cr合金に比べて、遅いため、過剰空孔がアニールアウトすることによって、クラスターは復元してしまうと考えられる。以上の点から考えると、Fig. 2-42の上部ノーズ部における析出反応では、核生成サイトとしての格子欠陥の寄与は小さいと考えられるが、下部ノーズ部における析出反応では、非常にミクロ的な格子欠陥を核生成サイトとして不均一核生成をおこしている可能性も高く、格子欠陥の析出に及ぼす寄与は大きいものと予想される。

3-3-4. Cu-Ni-Si合金の析出硬化のメカニズム

Cu-Ni-Si合金の析出強化相としては、評価した時効条件の範囲では、 Ni_2Si と Ni_3Si 相の2種類が存在していることがわかったが、 Ni_2Si は母相と結晶構造が異なる部分整合相である一方、 Ni_3Si は、母相に整合に存在する規則相であり、高強度析出合金に存在する代表的な結晶構造である L1_2 構造を持っている。従って、析出強化は、単一のメカニズムでおこっているのではなく、複数の強化機構によるものと考えられる。母相と比較して原子配列が完全には整合ではない Ni_2Si が母相中に存在すると、転位は析出相をせん断して通過することができないため、析出相が著しく小さ

2-47に示した析出量に比例する比抵抗変化と最大硬さの関係に強い相関があることからもうかがえる。また、析出速度は、Ni/Si比が2において最大であることから、Ni量を固定して考えた場合、化学量論組成からのずれが、Ni/Si比が2よりも小さくなるにしたがって、シリコン過剰組成となり、析出の駆動力は減少し、Ni/Si比が2よりも大きい場合には、シリコン量の不足によって析出の駆動力の減少をもたらすものと考えられる。従って、Ni/Si比が2において、析出の駆動力が最大となっていると推定される。

本研究の結果によれば、析出相の体積分率 f が析出硬化量を増加させる上で最も大きい要因であることが示された。しかしながら、析出相のサイズ r_v も析出硬化量に対し影響を及ぼすものと考えられるため、析出硬化能を最大限に引き出し、合金の一層の強化を図るためには析出相サイズ r_v および析出相体積分率 f の両方の要因を最適化する合金組成および時効条件の検討が必要になってくる。

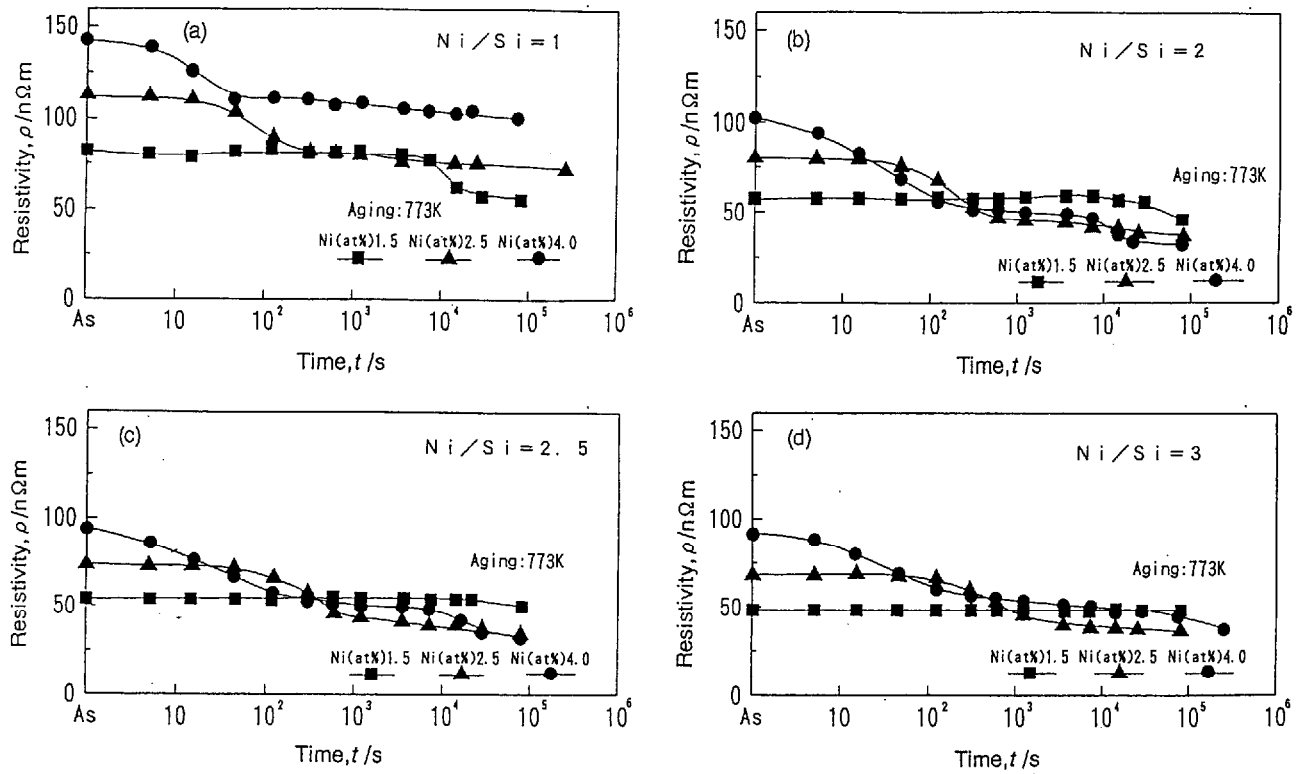


Fig.2-28 Resistivity changes aging at 773K in the different ratio of nickel and silicon concentration. (a)value of Ni/Si is 1,(b)value of Ni/Si is 2, value of Ni/Si is 2.5 and (d)value of Ni/Si is 3.

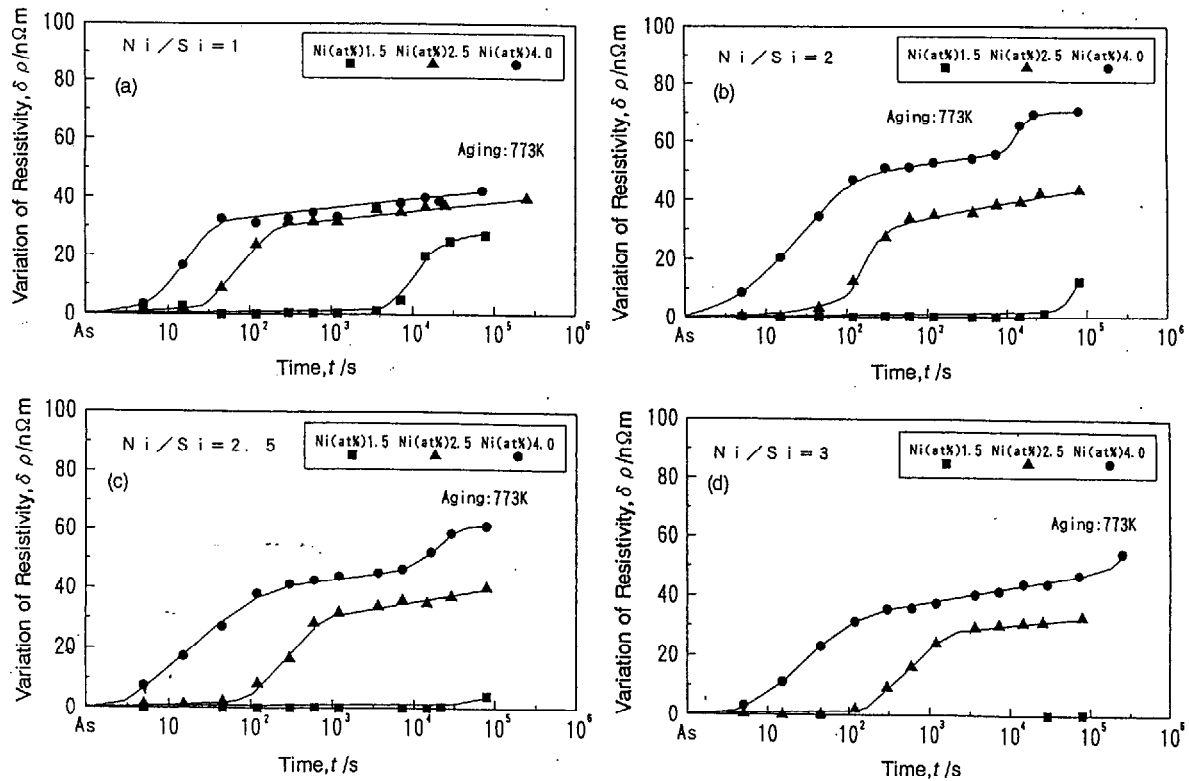
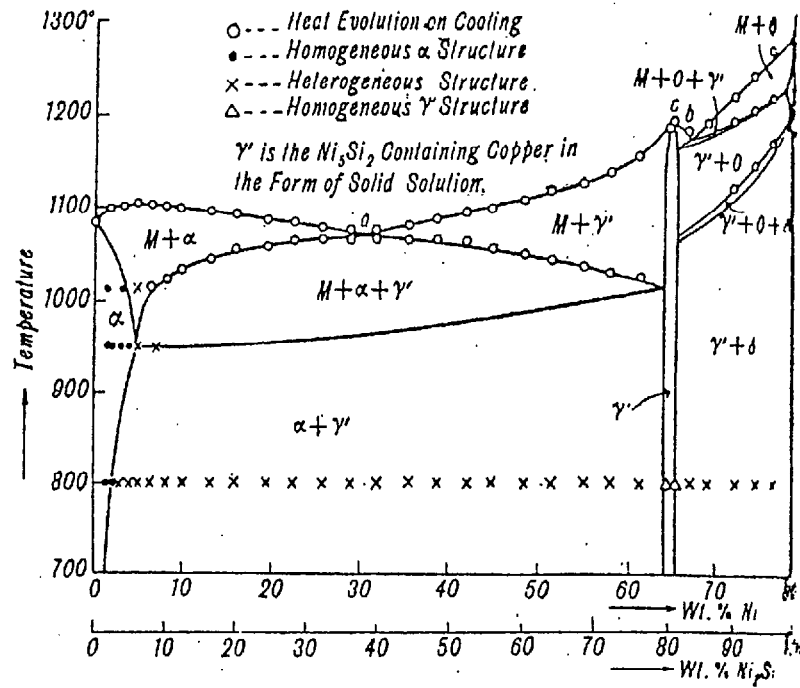
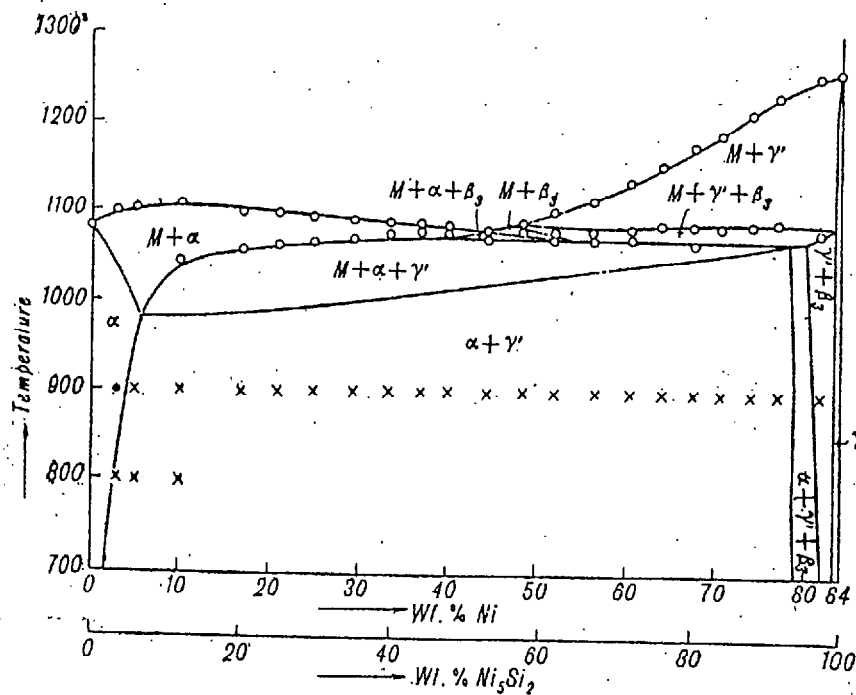


Fig.2-29 Changes of variation of resistivity change aging at 773K in the different ratio of nickel and silicon concentration. (a)value of Ni/Si is 1,(b)value of Ni/Si is 2, value of Ni/Si is 2.5 and (d)value of Ni/Si is 3



The Sectional Diagram of the System Cu-Ni-Si on the Line Cu-Ni₂Si.



The Sectional Diagram of the System Cu-Ni-Si on the Line Cu-Ni₅Si₂.

Fig.2-30 The sectional diagram in Cu-Ni-Si system on the line (a)Ni/Si is 2 and (b)Ni/Si is 2.5...

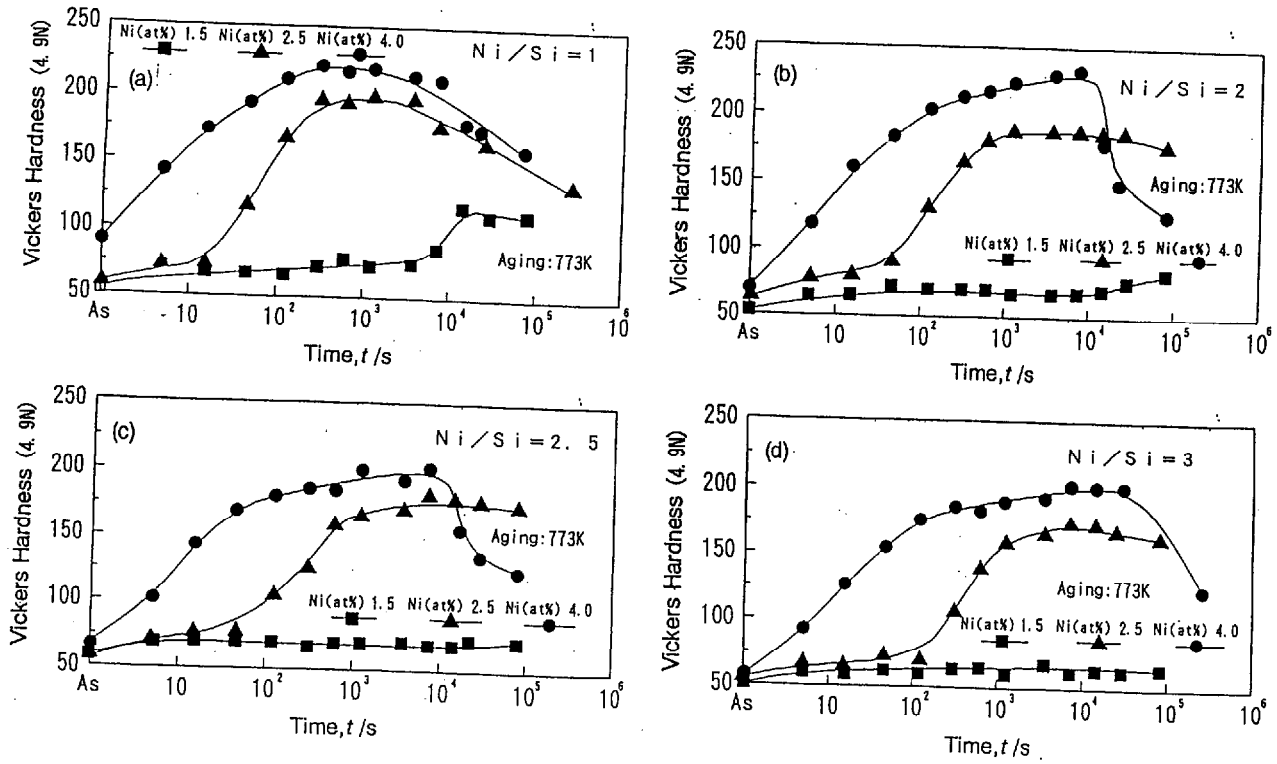


Fig.2-31 Hardness changes aging at 773K in the different ratio of nickel and silicon concentration. (a) value of Ni/Si is 1, (b) value of Ni/Si is 2, value of Ni/Si is 2.5 and (d) value of Ni/Si is 3.



Fig.2-32 Transmission electron micrographs after aging at 773K 72ks. (a)value of Ni/Si is 1, (b)value of Ni/Si is 2, (c)value of Ni/Si is 2.5 and (d)value of Ni/Si is 3.

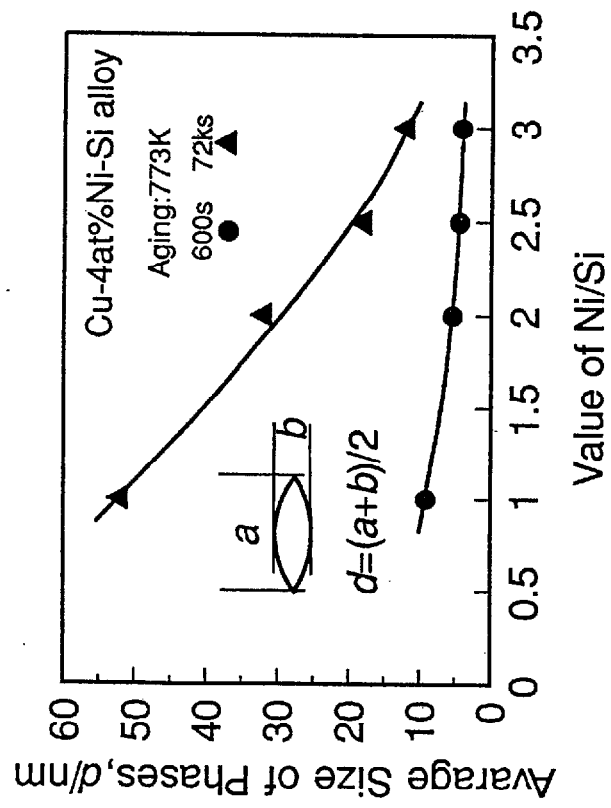


Fig.2-33 Relationship between average size of precipitates and ratio of nickel and silicon concentration after aging at 773K for 600s and 72ks.

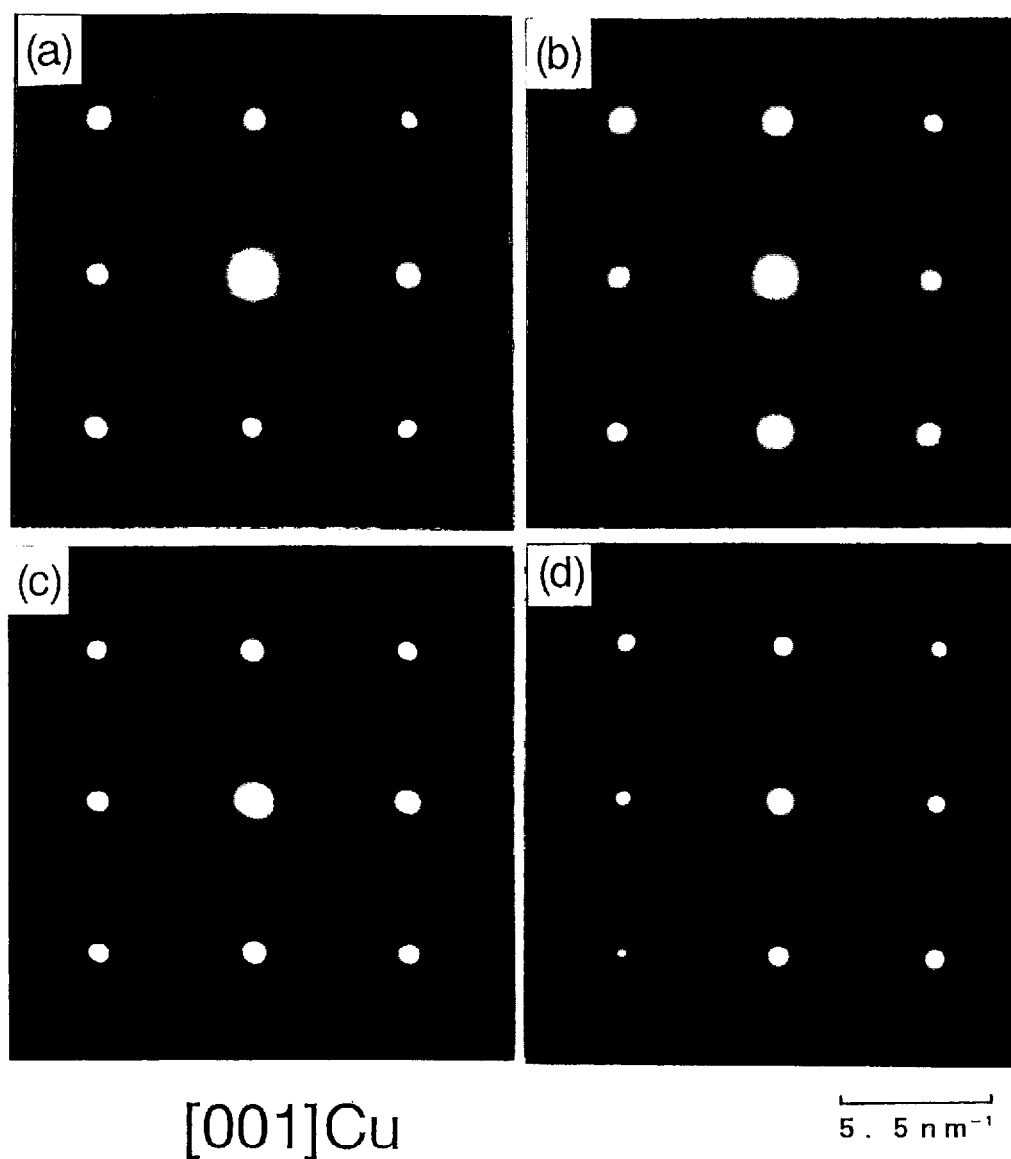


Fig.2-34 Diffraction patterns after aging at 773K for 72ks.(a)value of Ni/Si is 1,(b)value of Ni/Si is 2,(c)Value of Ni/Si is 2.5,(d)value of Ni/Si is 3,(e)illustration of diffraction pattern in Cu-4mol%Ni-Si alloy.

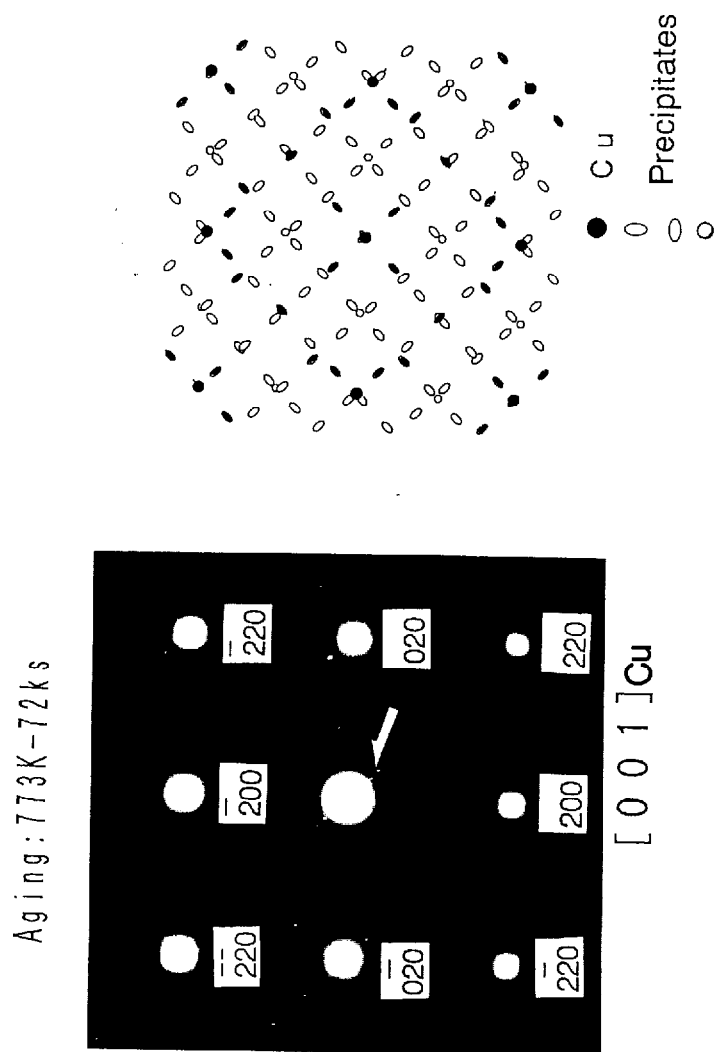


Fig.2-35 Diffraction pattern of illustration of diffraction pattern in Cu-4mol%Ni-4mol%Si alloy.

Aging: 773K-7.2ks

Plate (A) Spherical (B)

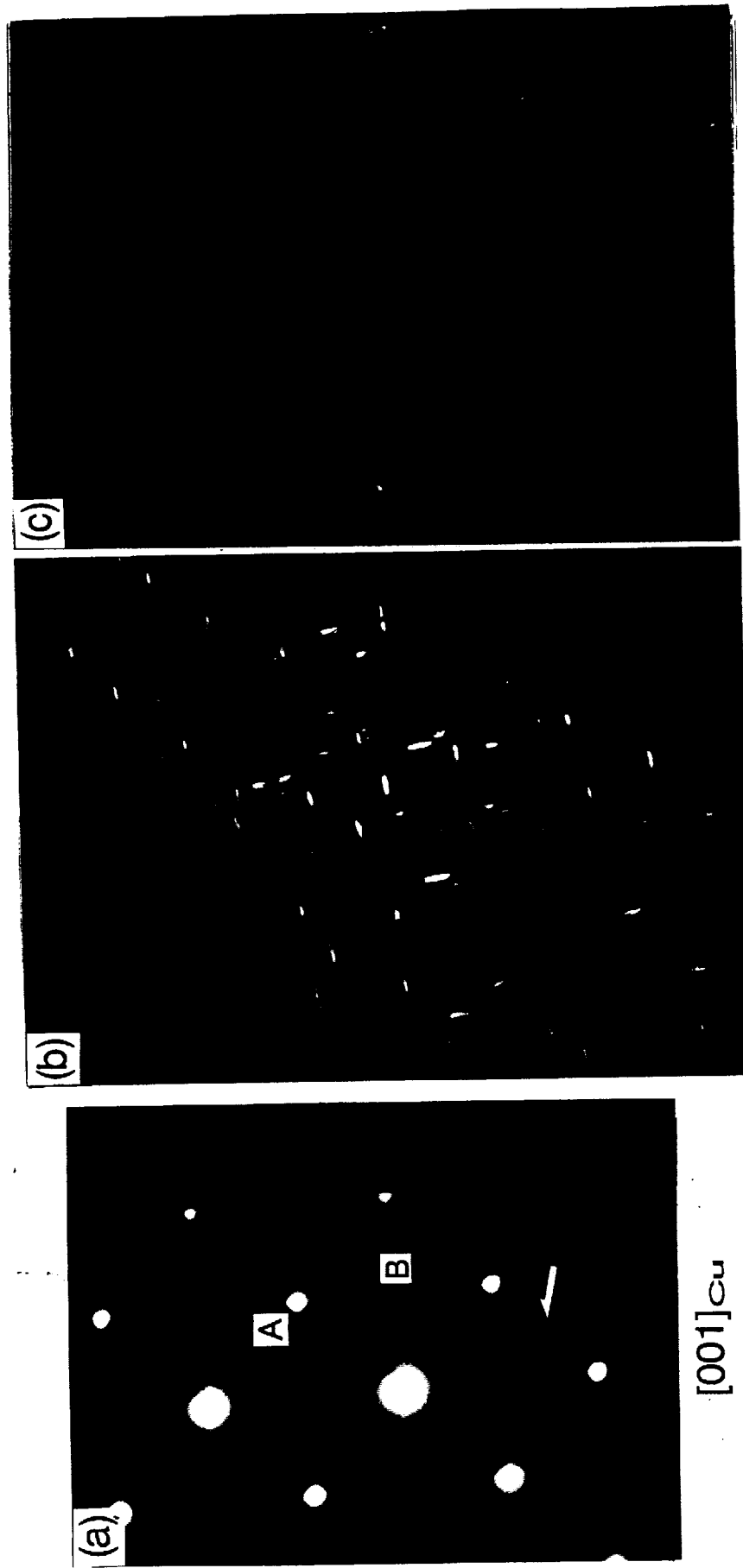


Fig.2-36 Transmission electron micrographs after aging at 773K for 7.2ks in a Cu-4mol%Ni-4mol%Si alloy. (a)diffraction pattern, (b)dark field image of plate-like phases,(c)dark field image of spherical phases.

Aging: 773K-250ks

Plate (A)

Spherical (B)

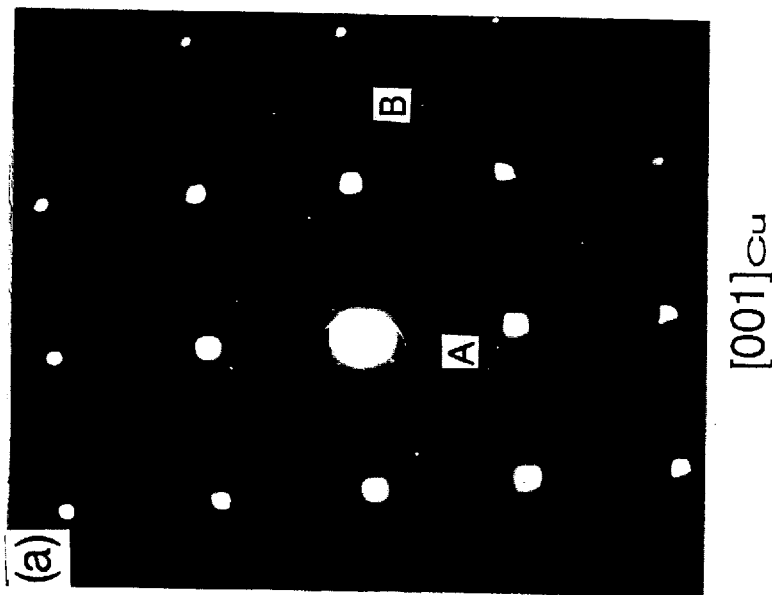
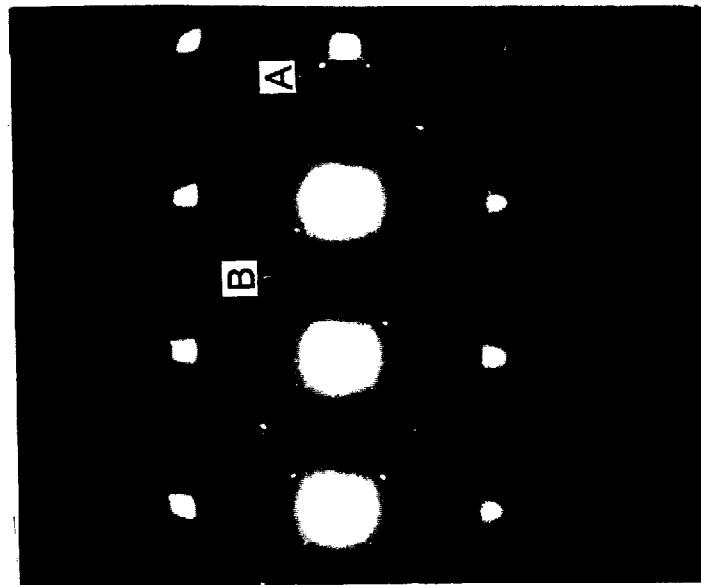


Fig.2-37 Transmission electron micrographs after aging at 773K for 250ks in a Cu-4mol%Ni-4mol%Si alloy. (a)diffraction pattern, (b)dark field image of plate-like phases,(c)dark field image of spherical phases.

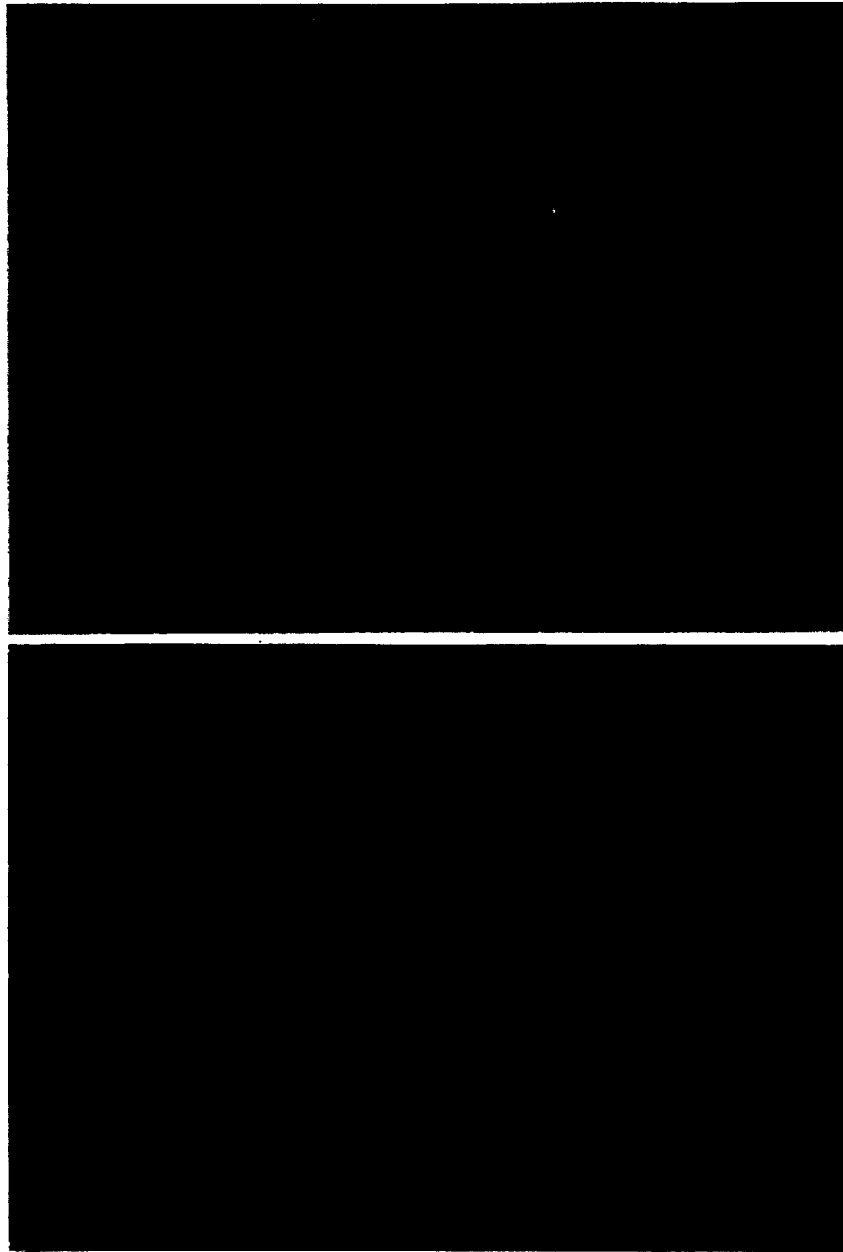
Aging: 773K-250ks

Plate (A)

Spherical (B)



[001]_{Cu}

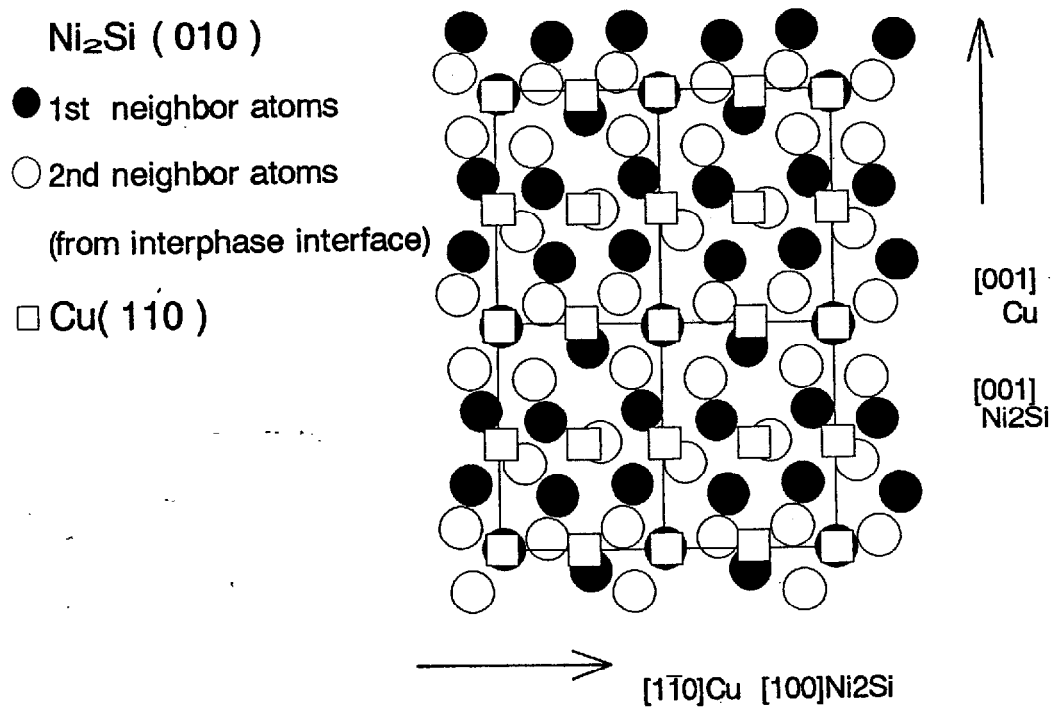


50 nm

Fig.2-38 Transmission electron micrographs after aging at 773K for 250ks in a Cu-4mol%Ni-1.3mol%Si alloy. (a)diffraction pattern, (b)dark field image of plate-like phases,(c)dark field image of spherical phases.

Table 2-5 Crystal structural data of phases in Cu-Ni-Si alloy.

Phase	Crystal structure	Axis constant(nm)			Morphology
		a	b	c	
Ni ₂ Si	Orthorhombic	0.500	0.372	0.706	Plate
Ni ₃ Si	L1 ₂	0.3506	0.3506	0.3506	Spherical
Cu	fcc	0.3615	0.3615	0.3615	—————

Fig.2-39 Schematic explanation of atomic position in Ni₂Si and matrix.

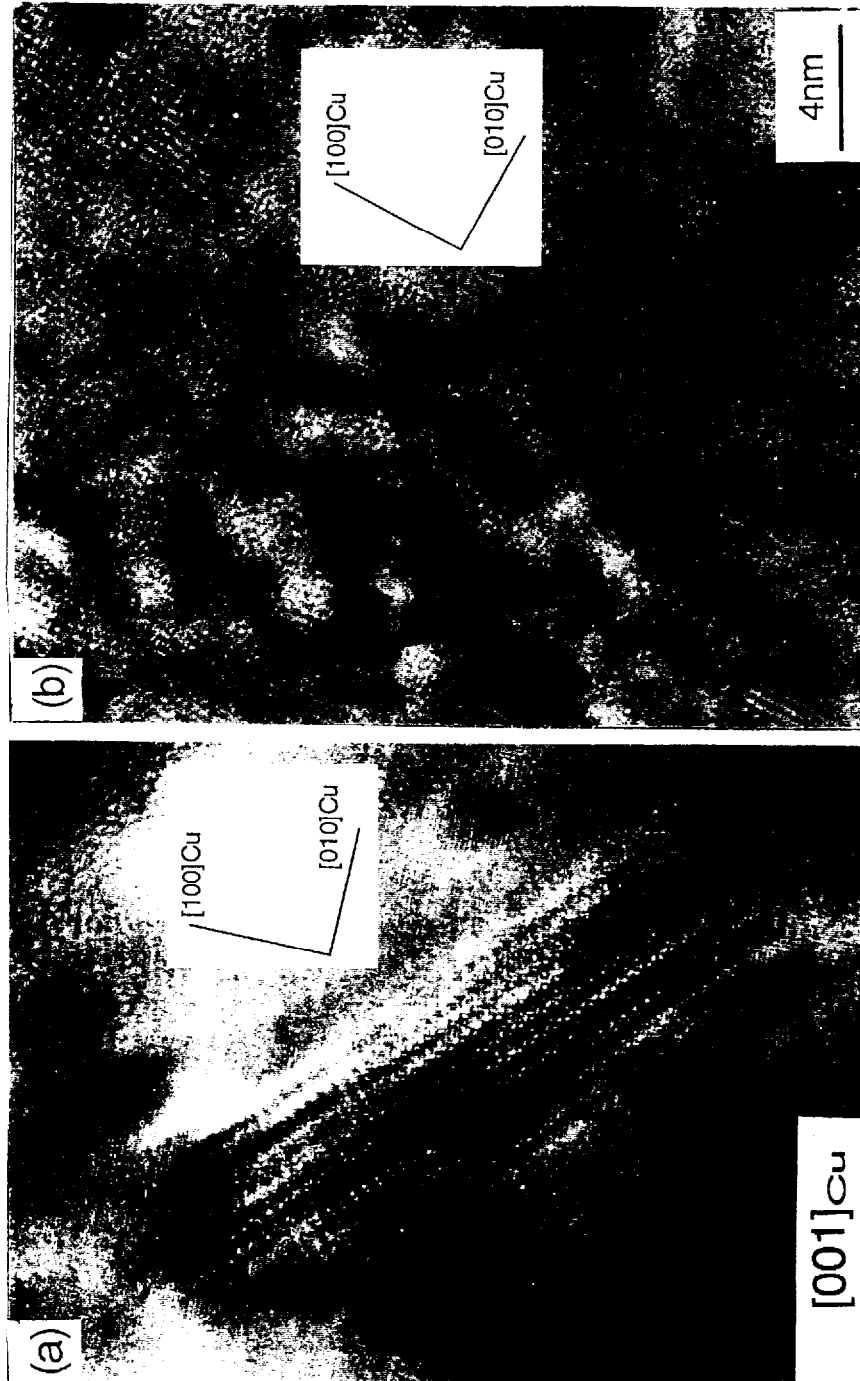


Fig.2-40 High-resolution image of (a) Ni_2Si and (b) Ni_3Si after aging at 773K for 72ks in a Cu-4mol%Ni-2mol%Si alloy.

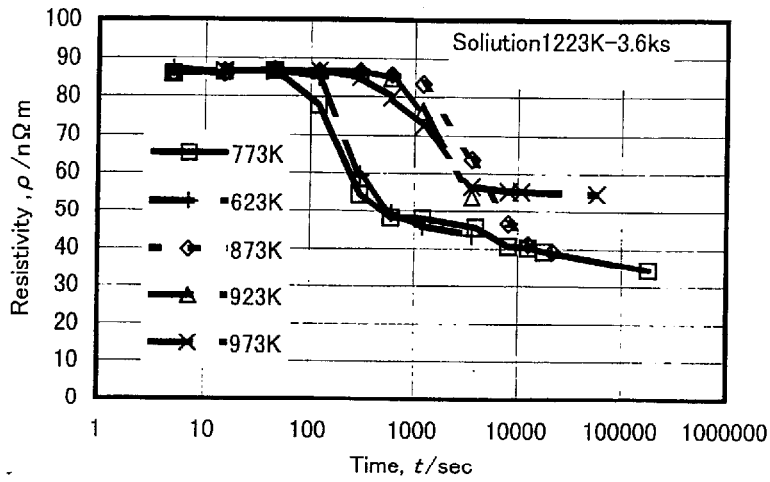


Fig.2-41 Resistivity after aging at various temperatures in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy.

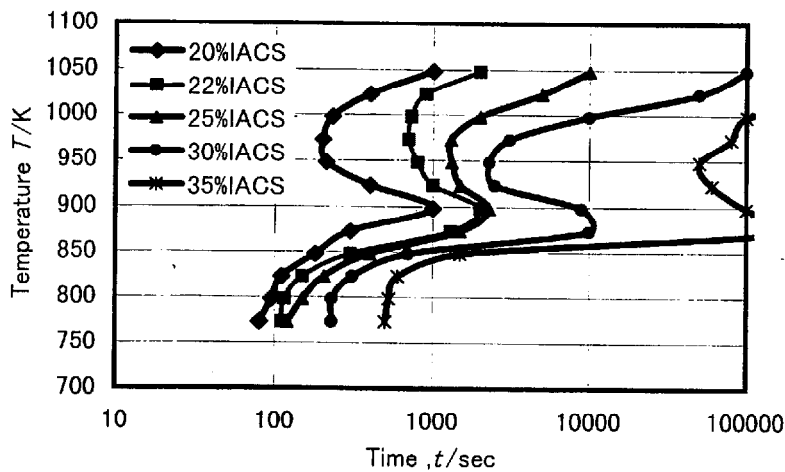


Fig.2-42 TTP curve during aging in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy.

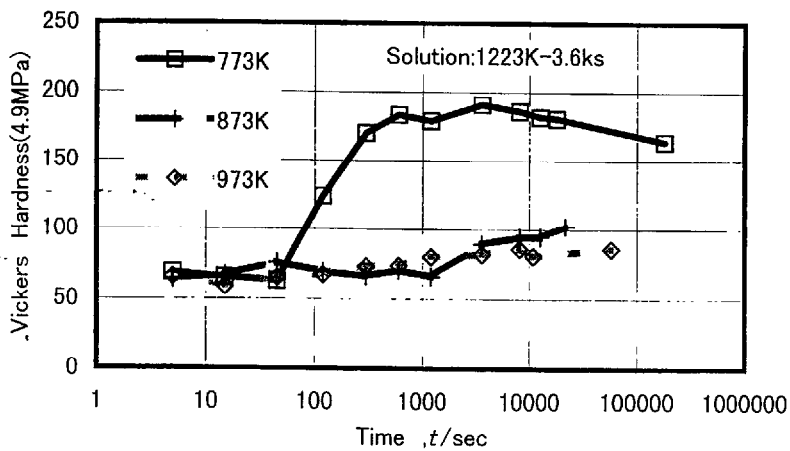


Fig.2-43 Hardness changes during aging at various temperature in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy.

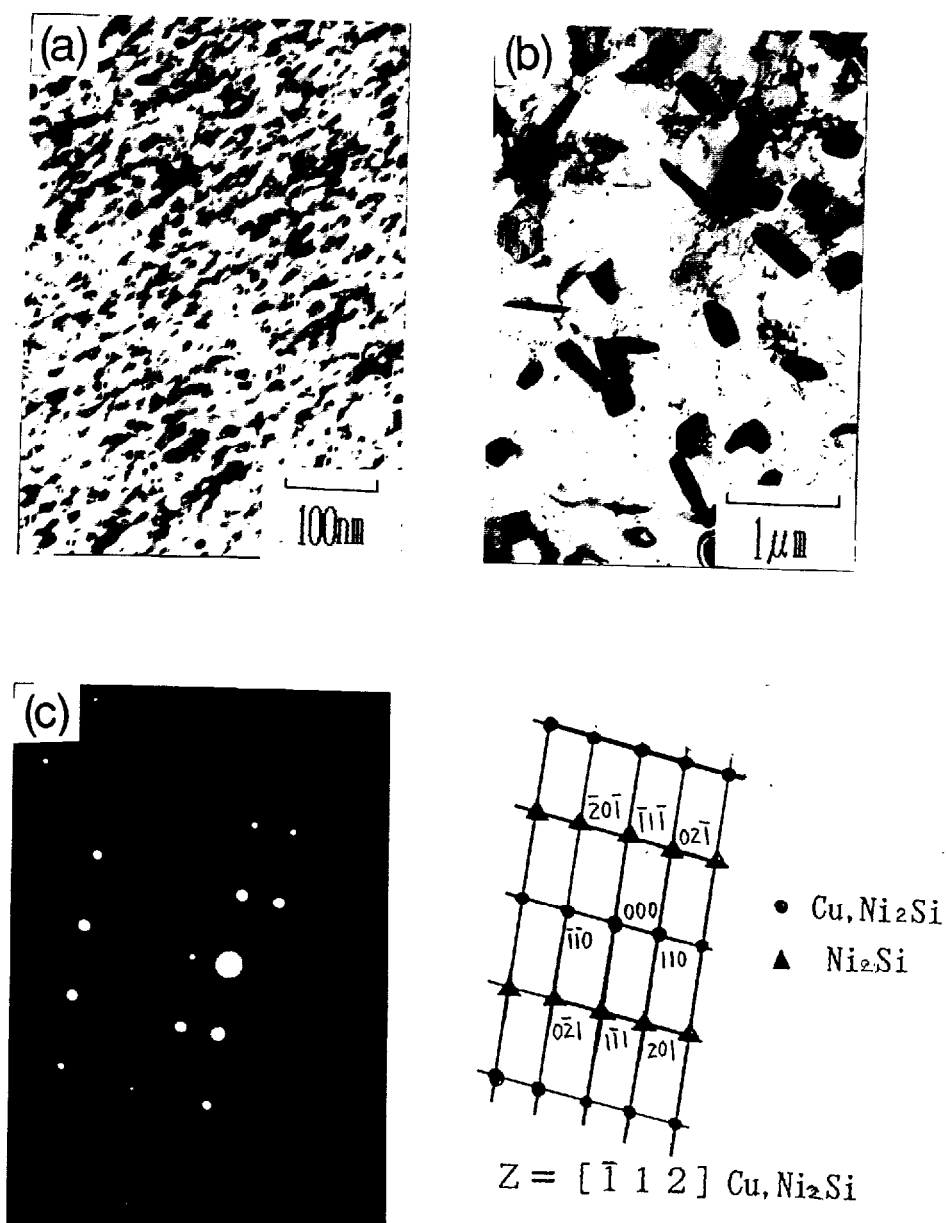


Fig.2-44 Transmission electron micrographs of precipitates in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy aged at a)773K for 3.6ks and b)973K for 3.6ks, and c)diffraction pattern aged of precipitate aged at 973K for 3.6ks.

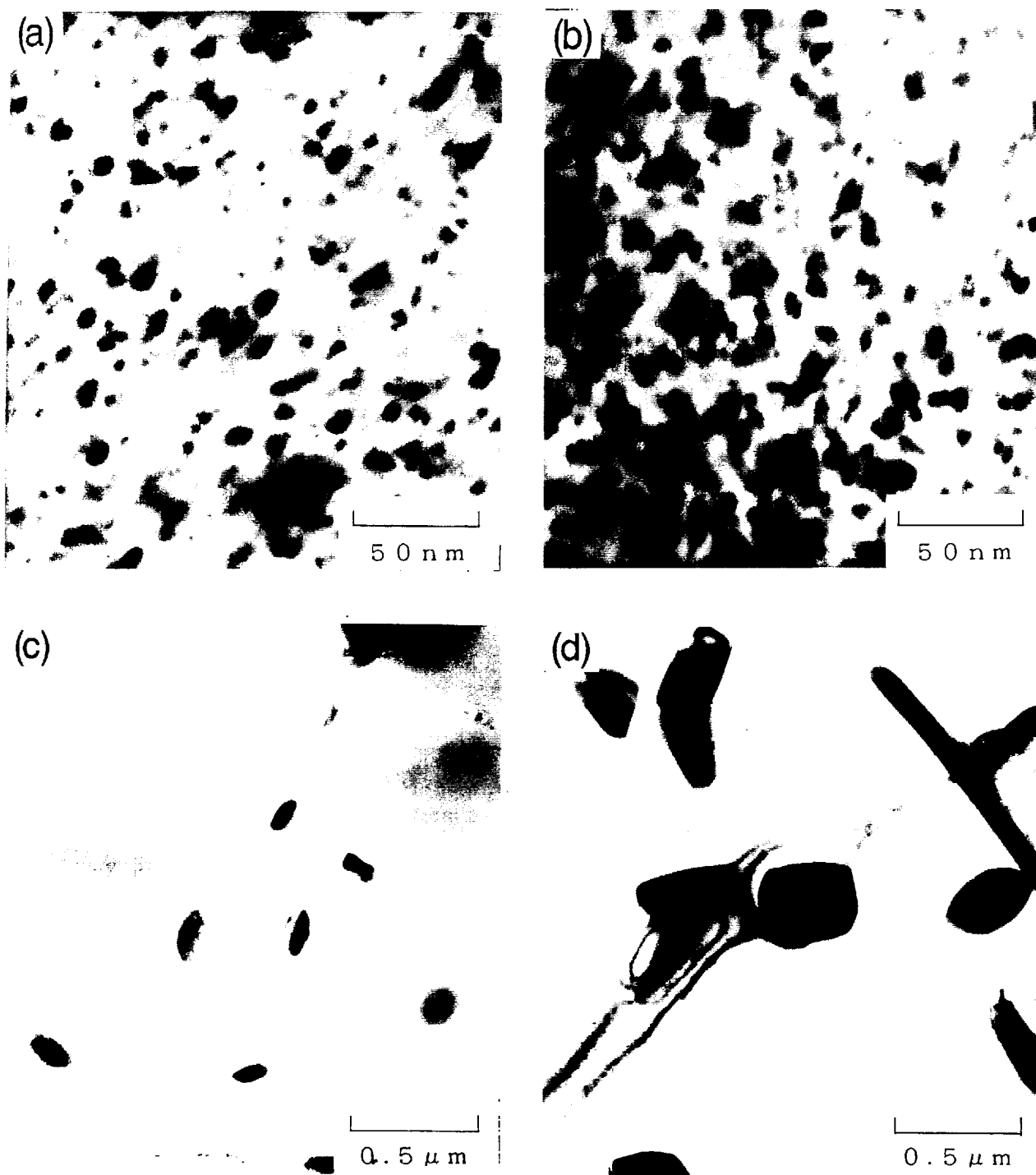


Fig.2-45 Transmission electron micrographs of precipitates in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy aged at a)773K for 120s, b)773K for 600s, c)973K for 120s and d)973K for 600s.

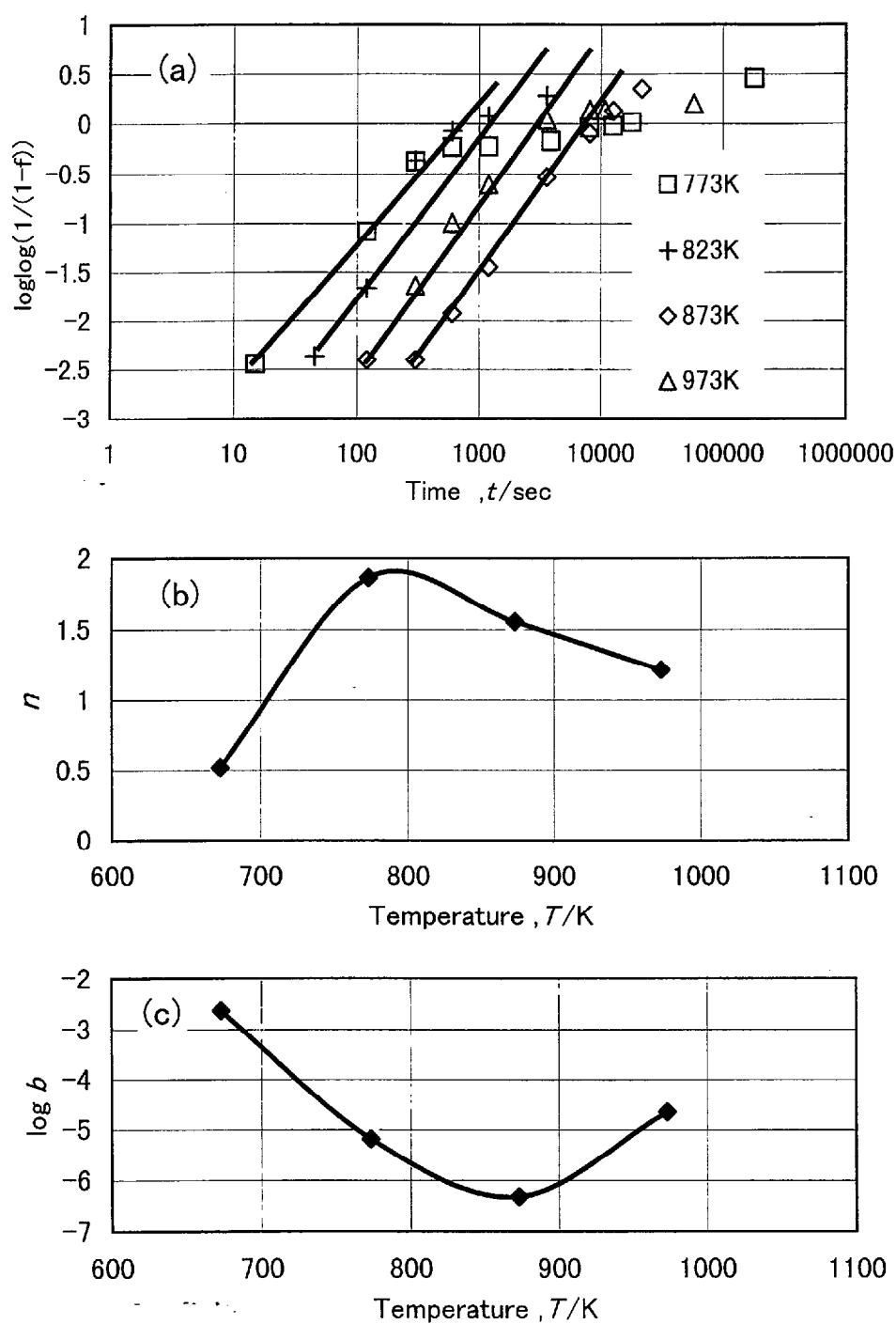


Fig.2-46 Avrami plot of the precipitation fraction and temperature dependence of value of parameter's in a Cu-2.5mass%Ni-0.6mass%Si alloy at various aging temperature. (a)Avrami-plot, (b)reaction index n and (c)logarizm of kinetic constant $\log b$.

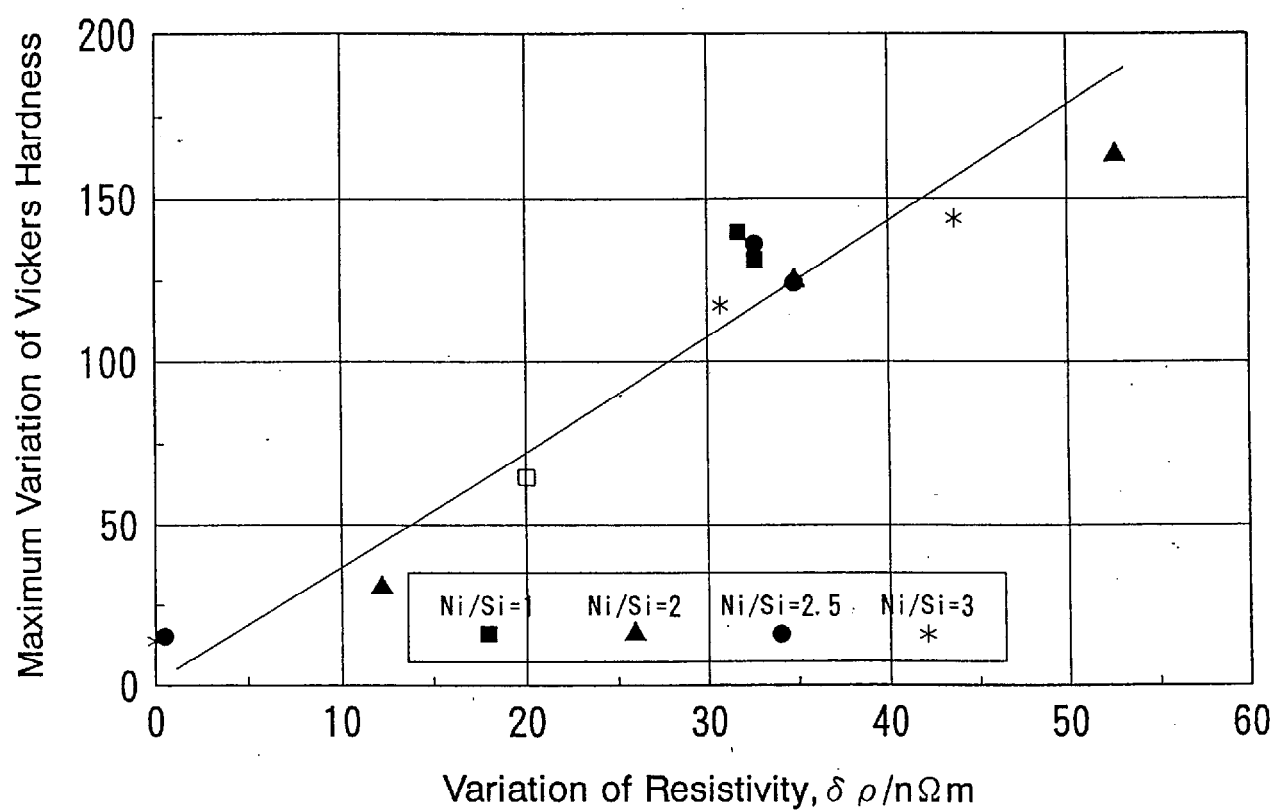


Fig.2-47 Relationship between maximum hardness and variation of resistivity.

3-4. 析出型銅合金の時効析出の特徴について

Cu-Fe合金、Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金を用い、溶体化、時効過程における析出の速度論的特徴および析出硬化挙動を比較することにより解析した。

3-4-1. 析出現象の速度論的特徴

時効温度全般を通して、Cu-Fe合金の析出が早く起こり、Cu-Ni-Si合金が最も析出が遅い傾向を示している。析出の核生成、成長挙動についての特徴を整理するため、Johnson-Mehl-Avramiの式による解析によって得られた反応指数の値と現象的特徴の対応をTable 2-6についてまとめた。Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金においては、 n の値に幅があるものの、ほとんどの温度域において0.5から1.5の値をとっており、時効の比較的初期段階に核生成が起こる拡散律速型の析出と考えられるのに対し、Cu-Fe合金では、高温側にて析出初期の傾き n が2.5~3.0の領域を除き、0.3と非常に小さい値を示しており、溶質と空孔のクラスター化が析出現象に大きな影響を及ぼし、すでに3-1-5節にて示したように単純な拡散律速型の析出とは異なる特徴を示している。従って、Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金において析出反応は溶質拡散律速的な取り扱いが可能と考えられるが、Cu-Fe合金においては、空孔の濃度や挙動に影響する溶体化条件や微量な添加元素などの影響が顕著に現れやすいものと考えられる。

3-4-2. 析出硬化における特徴

析出相の分布状態、結晶構造によって、作用する析出硬化機構が変化するため、これらは時効条件の影響を大きく受ける。Cu-Fe合金、Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金において主な析出硬化はGeroldとHaberkorn⁽²⁻²¹⁾が提案した整合歪み強化メカニズムによるものと考えられたが、時効温度条件による強化機構変化について触れていないため、本章で示した硬さ変化、比抵抗値の変化および透過電子顕微鏡観察に基づき測定した析出相半径に基づき、作用する析出強化機構について系統的に整理した。

析出硬化量を硬さ変化 δH 、析出体積 V を比抵抗変化として捉えると、整合歪み強化⁽²⁻²¹⁾、 π イons機構⁽²⁻²⁹⁾による強化は、それぞれ以下の単純な関係で整理できる。

$$\delta H \propto (V \cdot r)^{1/2} \quad \text{--(整合歪み強化)} \quad (2-8)$$

$$\delta H \propto (V/r)^{1/2} \quad (\pi \text{ イons機構}) \quad (2-9)$$

式(2-8)および式(2-9)を変形すると、以下のように表される。

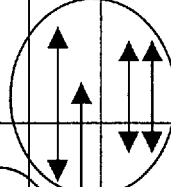
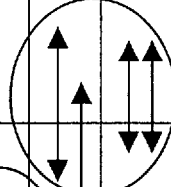
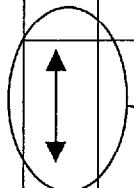
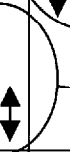
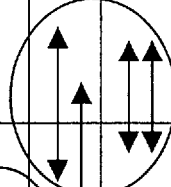
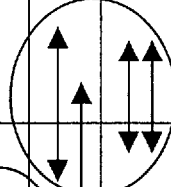
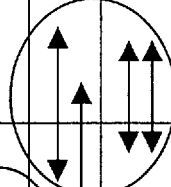
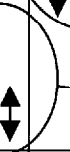
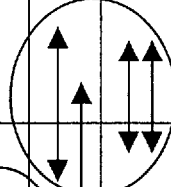
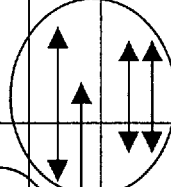
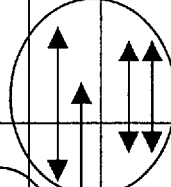
$$\delta H / V^{1/2} \propto r^n \quad (2-10)$$

ここで、 $n > 0$ であれば、整合歪み強化によると考えられ、 $n < 0$ であれば π イons機構による強化が起きていると考えられる。

Fig. 2-48に各合金において773Kおよび973Kでの時効データをプロットした結果を示す。いずれの合金においても773Kでは $n > 0$ 、973Kでは $n < 0$ の値を示しており、合金系や析出物界面の整合歪み状態によらず、析出相サイズの大きい高温析出相はバグ機構による強化、低温析出相は整合歪み強化によると考えられる。

以上の結果を踏まえて、各合金における析出現象、析出硬化挙動についての特徴をまとめるとTable 2-7のようになる。

Table 2-6 Value of n in KJMA kinetic equation.

Alloy	Aging Temperature	n	1	2	3				
Cu-1Fe-0.012P alloy	High temperature								
	Low temperature								
Cu-0.3Cr alloy	High temperature								
	Low temperature								
Cu-2.5Ni-0.6Si alloy	High temperature								
	Low temperature								
Conditions									
All shapes growing from small dimensions, increasing nucleation rate									
All shapes growing from small dimensions, constant nucleation rate									
All shapes growing from small dimensions, decreasing nucleation rate									
All shapes growing from small dimensions, zero nucleation rate									
All shapes growing, with complex diffusion-controlled process /negative nucleation rate*									
Growth of particles of appreciable initial volume									
Needles and plates of finite long dimension, small in comparison with their separation									
Thickening of long cylinders(needles), e.g. after complete edge impingement									
Thicken of very large plates, e.g. after complete edge impingement									
Segregation to dislocations(very early stage only)									

* Coarsening of phases at the condition of volume fraction of them increasing.

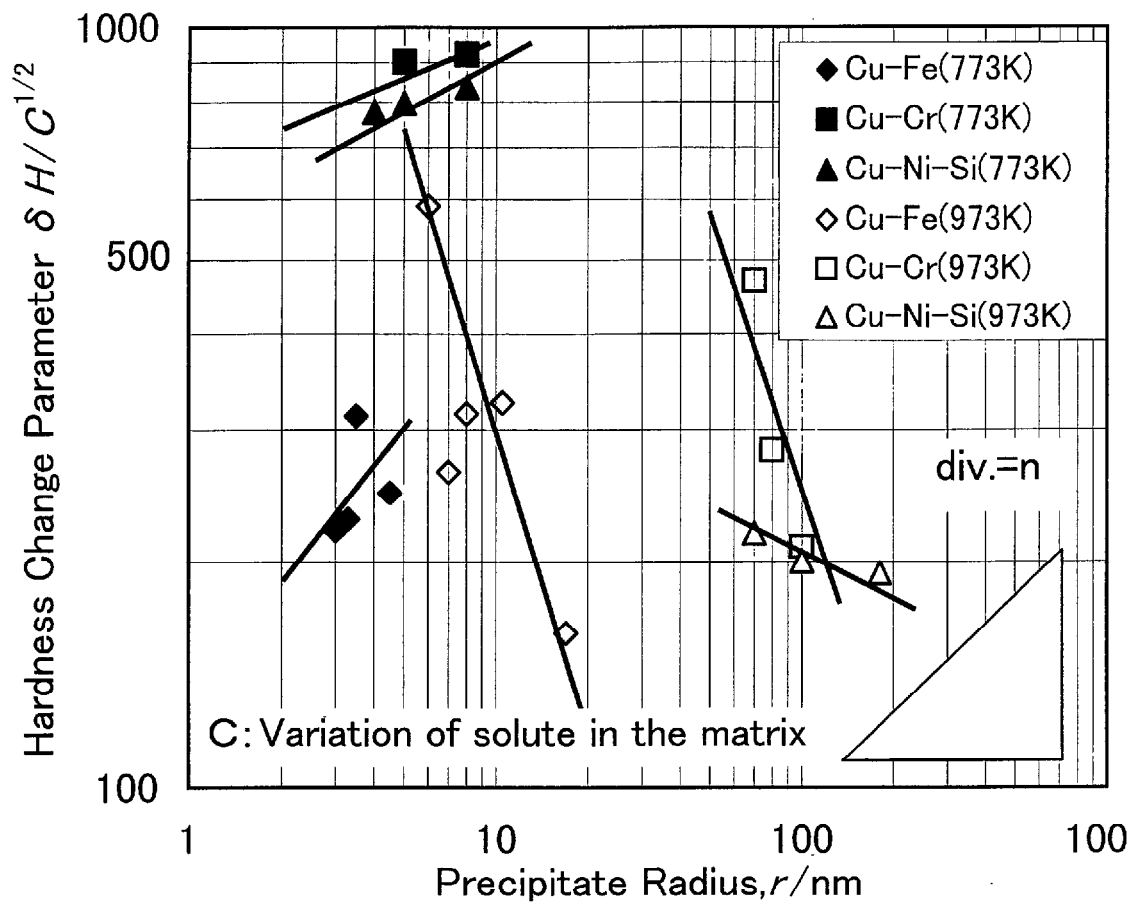


Fig.2-48 Plot of analyzed results in the precipitate hardening mechanism in Cu-Fe, Cu-Cr, and Cu-Ni-Si alloy.

Table2-7 Characteristics of precipitation behavior in Cu-Fe,Cu-Cr and Cu-Ni-Si alloy.

Parameter	Cu-Fe alloy	Cu-Cr alloy	Cu-Ni-Si alloy
Precipitation behavior High temp.($\geq 873\text{K}$): (Bypass hardening) Low temp.($< 873\text{K}$): (Coh.strain hardening)	<u>1mass%Fe</u> Coherent γ -Fe (minor effect to hardening) Coherent γ -Fe (minor effect to hardening)	<u>0.23~0.3mass%</u> Incoherent bcc Cr (few effect to hardening) Metastable fct Cr (major effect to hardening)	<u>$< 3.8\text{mass\%Ni,Ni/Si:1}\sim 3$</u> Incoherent Ni_2Si (few effect to hardening) Semi-coherent Ni_2Si , Coherent Ni_3Si (major effect to hardening)
Effect of solute concentration	<u>Vacancy-Fe-Pcomplex</u> <u>cluster formation</u> ($\leq 0.012\text{mass\%}$) <u>2 stage hardening</u> by γ -Fe and Fe_3P ($\geq 0.012\text{mass\%}$)	<u>Cr</u> Precipitation rate and Hardenability is accelerated in high solute concentration. ($< 0.3\text{mass\%}$)	<u>Ni,Si</u> <u>Ni/Si=2</u> Maximum precipitation rate and hardenability .
Solution condition	Vacancy-Solute cluster formation is accelerated in high solution temperature.	Single phase(α Cu) zone $\geq 1273\text{K}$	Single phase(α Cu)zone $\geq$ 1223K at 2.5mass%Ni

4. 小括

4-1. Cu-Fe合金の析出挙動および微量のりん添加の影響

りん量の異なる実用Cu-Fe合金を用いて、析出挙動に対する時効条件および溶体化条件の影響について調べ、以下の結論を得た。

(1) 溶体化温度を高くして時効を行った場合、あるいは比較的低い温度(<773K)で時効を行った場合、 γ -Fe析出相の数は増加することから、析出相の核生成を活発化する。

(2) 合金中に含まれるりんは、0.008mass%までの範囲では、 γ -Feの核生成を活発化し、0.012 mass%を越えると、時効初期より Fe_3P が生成し γ -Feの核生成を促進する効果は消失する。これによって、時効中に Fe_3P が生成すると析出硬化は2段階になる傾向を示す。

(3) 溶体化温度およびりん量の析出挙動に及ぼす影響を考察した結果、溶質原子-空孔クラスターあるいは、さらにりんの関与した複合クラスターが時効初期に生成し、核生成挙動に影響を及ぼすと考えられた。

(4) 溶体化温度およびりん量による析出硬化挙動の変化は、それらの条件が溶質原子-空孔クラスター生成と析出相の核生成、成長の相互作用が析出相分布状態に影響し、変化することで起こると考えられた。

4-2. Cu-Cr合金の析出挙動に及ぼすCr量の影響

Cr含有量の異なるCu-Cr合金において析出挙動について調べ、Cr量の析出挙動に及ぼす影響を調べた結果、以下の結論が得られた。

(1) 析出進行過程におけるCr量の影響として、973K付近ではCr量の増加によって核生成が活発化する傾向を示した。また、773K付近ではCr量の増加によって析出の進行が早まる傾向にあったが、これは析出初期に核生成した析出相の数が多くなっていることによると思われる。

(2) 析出硬化量はCr量の増加によって増す傾向にあり、773Kにて時効を行った場合においてその影響は顕著に現れた。

(3) 透過電子顕微鏡により、時効過程で生成される析出相を観察した結果、773Kにおいては、時効後期まで整合な析出相が存在すると考えられたが、973Kでは時効初期より粗大な析出相が観察された。界面には歪コントラストが観察されるため母相に対し半整合な析出相と思われる。

(4) Cr量の影響は直接的に、析出硬化挙動に影響し、核生成成長を助長するが、析出挙動そのものには変化をもたらさない。

4-3. Cu-Ni-Si合金の析出挙動に及ぼす組成の影響

Cu-Ni-Si系合金の時効特性に対する合金組成の影響および時効硬化のメカニズムの解明を行うために、Ni/Si比の異なる各種組成の合金を作製し、析出挙動、析出相の構造について調べた。以下に、得られた結果をまとめる。

(1) 時効過程において、合金添加量の増加とともに析出量および析出速度は増加し、また、析出硬化量も増加する傾向を示す。Ni/Si比が2近傍で析出速度、析出量および析出硬化量は、いずれも最大値を示す。

(2) 773Kで時効を行った場合、時効硬化相は板状のNi₂Siおよび球状のNi₃Siの2種類が存在する。結晶構造はそれぞれ、Ni₂SiはoP12に属する斜方晶構造であり、Ni₃SiはL1₂構造である。

(3) Ni₂Siと母相の結晶学的方位関係は、

$$(110) \alpha \text{Cu} // (001) \text{Ni}_2\text{Si}$$

$$[001] \alpha \text{Cu} // [010] \text{Ni}_2\text{Si}$$

の関係がある。また、これより母相に対する格子ミスマッチを計算すると、

$$[110] \alpha \text{Cu} : -2.34\%$$

$$[001] \alpha \text{Cu} : +2.90\%$$

となる。また、ミスマッチの小さい[110] α CuにNi₂Si析出相が優先成長している。

(4) 析出硬化に対するNi₂SiおよびNi₃Siの両相の寄与について検討した結果、Ni₂SiがNi₃Siよりも大きな析出硬化能をもっており、また、析出硬化量には、Ni₂Siの体積分率が大きく寄与していると考えられた。

(5) 析出速度の温度依存性を見ると、773Kと973K付近に析出の早い温度域が存在し、773K付近の低温側で生成する析出相はマトリックスに整合歪みを与える部分整合相、973Kの高温で生成する相は非整合であった。

4-4. 析出型銅合金の時効析出の特徴について

Cu-Fe、Cu-Cr、Cu-Ni-Si合金の析出挙動においては、最大析出速度となる温度域などに共通した特徴は見られるが、析出速度や析出硬化量の絶対値には大きな違いが見られ、それらに及ぼす溶体化温度や溶質元素など各種パラメータ因子の影響度も異なる。

2章文献

- (2-1) 小西, 樫淵, 榊原: 日本金属学会, 7(1942), 95.
- (2-2) 高橋, 神尾, 村上, 手塚, 永田: 伸銅技術研究会誌, 17(1978), 82.
- (2-3) 堀, 佐治: 伸銅技術研究会誌, 20(1980), 128.
- (2-4) 高橋, 神尾, 村上, 都筑: 伸銅技術研究会誌, 20(1981), 128.
- (2-5) M. Hansen: Constitutional of binary alloys, 2nd edition (McGRAW-HILL book comp.) , (1958), 581
- (2-6) 鈴木寿, 菅野幹宏: 伸銅技術研究会誌, 10(1971), 88
- (2-7) M. Hansen: Constitutional of binary alloys, 2nd edition (McGRAW-HILL book comp.) , (1958), 524
- (2-8) Corson: Rev. Met. , 27(1930), 83
- (2-9) 北風敬三, 伊藤武文, 橋爪公男, 久保蘭健治: 伸銅技術研究会誌, 29(1990), 208
- (2-10) 岡本正三: 日本金属学会誌, 3(1939), 336
- (2-11) S. A. Lockyer and F. W. Noble: J. Mater. Sci. , 29(1994), 218
- (2-12) A. Boltax: Trans. AIME, 218(1960), 812
- (2-13) J. O. Linde: Ann. d. Phys. , 15(1932), 219
- (2-14) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME, 135 (1939), 416
- (2-15) A. Boltax: Trans. AIME, 218(1960), 1960
- (2-16) 堀, 佐治: 伸銅技術研究会誌, 20(1980), 128
- (2-17) 藤原, 佐藤, 中野: 伸銅技術研究会誌, 30(1991), 106.
- (2-18) A. J. Ardell: Acta. Met. , 20(1971), 61.
- (2-19) M. Kikuti, T. Arai, Y. Yamamoto, H. Takasima, and R. tanaka: Point Defect Interactions in Metals, University of Tokyo Press, (1982), 733.
- (2-20) L. M. Brawn, R. K. Ham: Strengthening Methods in Crystals, Appl. Sci., London, (1971), 9
- (2-21) V. Gerold, H. Haberkorn: Phys. Status Solidi, 16(1966), 675
- (2-22) Weatherly, Humble, Borland: Acta. Metall. , 27(1979), 1815
- (2-23) Knights, Wilkes: Metall. Trans. A, 4(1973), 2389
- (2-24) P. Villars and L. D. Calvert: *Peason's Handbook of Crystallographic data for Intermetallic Phases*, Second Edition, Material Park, oh, vol. 4, (1991), 4680
- (2-25) V. Gerold and H. Haberkorn: Phys. Stat. Sol. , 16(1966), 675

(2-26) P. Guyot: *Phil. Mag.*, **24** (1971), 987

(2-27) A. Kelly and G. W. Groves: *Crystallography and Crystal Defects*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1970), 163

(2-28) R. B. Schwalz and R. Labusch: *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 51

(2-29) M. F. Ashby: *Strengthening Methods in Crystals*, (1971), 137, eds. A. Kelly and R. B. Nicholson Elsevier, New York

3章. 電子機器用析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織変化および材料特性

1. はじめに

電子機器用析出型銅合金において、合金系および合金成分量が析出現象および析出硬化挙動に影響をおよぼしていることを2章において述べたが、それらの解析結果を合金設計や工程設計に応用するためには、製造工程の中で生じる現象として捉え、制御できることが重要である。このことは、たとえばCu-Fe系合金などでCDA規格に熱間加工温度条件や焼鈍条件が規定されていることからもうかがわれる。従って、熱間圧延工程は一種の加工熱処理工程、焼鈍処理は時効工程に相当し、熱間圧延工程において生じた析出相は以後の工程での析出現象および最終製品特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。特にCu-Fe合金では、空孔の寄与により、析出速度がCu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金と比べて早いため、その影響が最も顕著に現れると考えられる。そこで、2章で解析を進めた1mass%のFeと微量のPが添加された実用Cu-Fe系銅合金を用いて、熱間加工過程における析出相の析出挙動および組織変化についての特徴をまとめた。

また、材料の実用特性は冷間加工と焼鈍または時効工程によって決定される。製品としての電気的特性を決定する導電率においては、析出状態の寄与が大きいため、析出挙動の把握によって制御することは可能であるが、強度特性については析出状態、母相の組織状態の両者に影響を受けるため、その制御は非常に難しい。さらに、合金系により焼鈍過程において生成する析出相の状態が異なり、それに応じて母相との相互作用の大きさも異なってくる。従って、実用特性を十分に満足しうるような製造工程の設計を行うためには、各種合金に応じて組織変化、特性変化に関する現象的な特徴を把握しておくことが重要である。Cu-Fe系^{(3-1) (3-2) (3-3)}、Cu-Co系⁽³⁻⁴⁾、Cu-Cr系^{(3-5) (3-6)}、Cu-Ni-Si系^{(3-7) (3-8) (3-9)}合金の析出挙動、再結晶挙動については多くの報告例があるが、残念ながら、製造プロセスにおける組織ならびに材料特性の変化の把握を目的として、体系的に行われた研究は少ない。そこで、2章にて取り扱った析出型合金系、つまりCu-Fe系、Cu-Cr系、Cu-Ni-Si系合金において、冷間圧延、焼鈍処理を行った場合の特性変化挙動を調べ、その特徴および最適な工程設計を行うために必要なパラメータについてまとめた。

2. 実験方法

2-1. 熱間圧延過程の解析における実験方法

2-1-1. 供試材

実験に用いたCu-Fe系合金には、2章にて用いたものの中から特徴的な析出挙動を示した0.012 mass%Pを含有する合金を選定し供試材とした。試料の化学組成をTable 3-1に示す。なお、試料は切削加工により各種形状に加工され実験に供された。

Cu-Fe系合金では、溶体化処理した後焼入れ処理を行う際に焼入れクラスタが生成するため、導電率測定によって均質化の程度を把握することが困難である。そこで、溶体化状態の評価には、溶体化処理を行った後の冷却過程における比抵抗変化および焼入れ処理材の組織形態と溶質分布とを調べる2種類の方法を用いた。

比抵抗測定には、2mm×2mm×60mmの角棒を用い、溶体化処理後の冷却速度を5K/minとして473Kまで冷却したときの析出による比抵抗変化量により、溶体化状態を解析した。なお、比抵抗変化量は比抵抗温度曲線上で、析出により比抵抗が減少する温度域を境として高温側の勾配が一定な部分(析出成分が固溶状態にある段階)と低温側での勾配が一定な部分(析出がほとんど進行してしまっただ段階)とにそれぞれ接線を引き、それらを873Kまで外挿して接線上での比抵抗差を測定する(以降、外挿法と呼ぶ)ことにより決定した。

また、溶体化水焼入れ処理を行った20mm×20mm×20mmの試料について、走査電子顕微鏡(SEM)およびX線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて組織観察ならびに溶質分布状態を調査した。

析出現象は、等温時効法と透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察、ならびにジヨミ試験法によって解析した。

溶体化処理後の熱間加工過程における析出挙動を把握するため、等温時効過程での析出挙動を調べた。測定方法は20mm×20mm×10mmの試料を各種温度条件にて溶体化処理を行った後に種々の温度に保持したリットルガス中に装入し所定時間時効した後氷水中に焼入れ、比抵抗および硬さを測定した。

これら各種条件にて等温時効した試料を用いて、TEM 観察用試料を作製した。試料の電解研磨には、りん酸アルコール水溶液を用い、加速電圧 200kVおよび300kV において観察を行った。

ジヨミ試験はJIS G056に従って各種溶体化条件のもとで行い、硬さを測定することによって冷却速度と析出状態の関係を調べた。

2-1-2. 熱間加工過程における析出の評価方法

φ20mm×20mmの円柱試片を1173Kにて3h溶体化処理を行った後、1073Kに加熱した金型に装入

し、冷却途中の各種温度においてすえ込み鍛造した後、所定温度で氷水焼入れを行った。焼入れ後の試料について、室温で導電率および硬さを測定した。

2-2. 冷間圧延焼鈍過程の解析における供試材および実験方法

2-2-1. 供試材

溶解原料として電気銅、鉄、鉛、シリコンを含有する銅母合金および、ニッケル、亜鉛、錫の99.9%以上の純度の金属ブリケットを用い、誘導溶解、連続鑄造により鑄塊を作成した後、1173Kに加熱し、熱間圧延により、3mm厚とした。表面の酸化スケール除去のために、30vol%硝酸による酸洗、およびバフ研磨による平滑化を行った後、厚さを揃えるため2mm厚まで圧延し、アルゴン雰囲気中にて1223Kで3.6ks加熱した後水焼き入れ処理を行い供試材とした。供試材の化学分析結果をTable 3-2に示す。なお、試料は簡便的にCu-Fe合金、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金とそれぞれ表している。

なお、本研究にて用いた合金においては、Cu-Fe系、Cu-Cr系合金において固溶成分であるZn, Snを含んでいる。固溶元素は、室温および高温での転位の移動度を小さくするとともに積層欠陥エネルギーを低減化し、転位の回復を抑制する効果が作用する⁽³⁻⁵⁾と考えられるため、再結晶と析出の相互作用の解析が容易となる。Cu-Ni-Si系においては、時効処理後もある程度の溶質固溶量を有しているため、Sn, Zn等の添加は行っていない。

2-2-2. 実験方法

溶体化処理を施した試料から、時効過程での特性変化に対する初期析出状態の影響を調べるため、それぞれ、溶体化処理状態のもの、低温析出相を生成させる条件として、773Kで600s時効処理を行ったもの、高温析出相を生成させる条件として、973Kで600sもしくは3.6ks時効したものを作製した。それぞれ条件にて時効処理を施したものを、0から80%の加工率で冷間圧延を行い、573Kから973Kにおいて120sから7.2ks焼鈍し各種特性を評価した。冷間加工、再結晶、および析出現象は比抵抗に変化をもたらすため、4端子抵抗測定法によって比抵抗変化を評価した。さらに機械的性質の評価として、引張り試験によって降伏強さを測定した。また、組織的要因の及ぼす特性への影響を把握するために、各試料において光学顕微鏡による組織観察と、偏光観察を行うことによる再結晶分率測定を行った。組織的要因のさらに微視的解析には、試料を機械的研磨、電解研磨により薄膜化し、透過電子顕微鏡観察により、析出物および母相と析出物の相互作用に関する評価を中心として、析出状態および再結晶粒と未再結晶粒の境界観察を行った。

Table 3-1 Chemical composition of Cu-Fe alloy.

Cu	Fe	P	Sn	Zn	Pb	Ni
Bal.	1.03	0.012	0.49	0.52	<0.005	<0.005

Table 3-2 Chemical composition of specimens. (mol%)

Symbol	Fe	Cr	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	P
Cu-Fe	1.005	0.006	—	—	0.542	0.479	—	0.025
Cu-Cr	0.005	0.255	—	—	0.242	0.210	—	0.001
Cu-Ni-Si	0.002	0.003	2.514	0.561	0.001	0.003	0.041	0.001

3. 実験結果および考察

3-1. 熱間圧延過程における析出挙動の解明

3-1-1. 供試材の組織

Fig. 3-1およびFig. 3-2に供試材として用いた鋳塊の光顕組織およびSEM像を示す。試料のデンドライト δ -Fe間隔(DAS)は $50\mu\text{m}$ であった。EPMA分析結果を定量化補正を行うことによって、デンドライト境界部には、20at% Snの組成をもつ δ 相、ならびにFeとPの原子分率比が1.7~2.2にあることから Fe_3P 相と考えられる粒状Fe-P化合物相が確認された。DAS境界部においてこれらの相が観察されるのは、SnおよびPが1より小さい分配係数を持ち、凝固の過程においてデンドライト境界部に溶質の濃縮が起こったためである。

3-1-2 鋳塊加熱過程における溶体化挙動

Fig. 3-3に、外挿法によって求めた析出による比抵抗減少量と溶体化温度条件との関係を示す。比抵抗減少量は溶体化温度に主として依存し、1203K以上で飽和している。外挿法によって比抵抗減少量を求めたため、析出量を定量的に評価することは難しいが、析出に寄与する成分の均質化は1203K以上において達成されるものと考えられる。しかしながら、析出成分であるFe含有量は供試材において1wt%であり、Cu-Fe系状態図⁽⁹⁻¹⁰⁾では、1093K以上において α 単相域に相当するため、Fe以外の成分が溶体化挙動に影響を及ぼしていることが考えられる。

Fig. 3-4に1173Kおよび1223Kにおいて14.4ks(4h)溶体化処理を行った試料の組織を示す。1223K溶体化材では、鋳塊に認められた Fe_3P 相が一部残存しているが δ 相は固溶化している。一方、1173K溶体化処理材では、鋳塊に存在していた晶出相や偏析の均質化は進行しているが、溶体化処理加熱時に新たに析出した棒状もしくは板状の相が観察された。この析出相のTEM観察によって得られた明視野像および回析スポットをFig. 3-5に示す。析出相は板状の形態をもち、回析スポットによる構造解析結果から正方晶構造(tetragonal)をもつ Fe_3P であることがわかった。

以上の結果より、微量のPの存在するCu-Fe系合金において、1203K以下の溶体化温度では、 Fe_3P が析出するが、1203K以上に保持することにより析出成分の均質化状態が得られると考えられる。

3-1-3. 熱間圧延温度域における析出挙動

Cu-1%massFe合金の等温時効過程における析出挙動については、2章において示したが、熱履歴をふまえた熱間圧延過程における析出挙動について明確にするために、700℃的な挙動について整理した。Fig. 3-6に示した等温時効過程における比抵抗変化を測定した結果を示す。各時効温度とも時間の経過に従って比抵抗値の減少、つまり析出量の増加が見られ、時効温度の低下とともに

に析出量が増大する傾向を示している。また、溶体化温度の高い1223K材の時効初期段階においては、溶体化時に導入された空孔が時効温度までもちきたされることによってFe原子との相互作用でクラスターを生成し比抵抗が減少した段階と、生成クラスターが空孔のアニールアウトによって分解し比抵抗が増加した段階とから成り立っていると考えられる。

Fig. 3-7 に等温時効過程における硬さを測定した結果を示す。溶体化温度の高い1223Kの方が時効による硬さ上昇が大きいと、析出成分の均質化の程度に時効硬化性は依存しているものと考えられる。また、どの時効曲線においても析出初期段階と後期段階に2つの硬さのピークが観察されることから、時効過程において2段階の析出強化機構が作用しているものと考えられる。

Fig. 3-8に973Kにおいて時効を行った際に生成した析出相のTEM像を示す。300sまでの時効初期段階(10s, 45s, 300s)においては球状 γ' -Feのコントラストをもつことより、析出相は母相に整合に析出した γ' -Feである。すなわち、Fig. 3-6に示される硬さ変化で認められた析出初期段階の硬化は γ' -Feによる析出強化に起因する。また、時効開始直後(10s)においては球状 γ' -Feのサイズは45s条件材と比較すると非常に微細であり、しかもサイズの異なる γ' -Feの分布が見られている。

また、析出後期段階の時効条件(3.6ks)では、時効初期において観察された γ' -Feの他に、板状、針状および塊状の析出相が存在していた。これらの析出相を同定するため、既存析出相を固溶化しうる条件1273K-3hで溶体化処理を行い、973Kで75hの長時間時効を行った試料について析出物を観察した結果、Fig. 3-9に示されたような正方晶の Fe_3P 相が観察された。2章においては0.033mass%のPを含む合金において2段階硬化の解析を進めたが、P量が少ない0.012mass%の試料においても Fe_3P が確認されたことより、Cu-1mass%Fe合金に微量なPを添加した合金で見られる2段階硬化挙動は、 γ' -Feと Fe_3P の2相析出に起因していることが確認された。

3-1-4. 熱間圧延温度域における析出状態と析出強化機構

熱間圧延過程における析出によって熱間変形抵抗が変化すると、圧延時の荷重、つまり圧延時の板厚等に影響を及ぼすと考えられるため、圧延温度域とその温度域で生成する析出相による強化挙動について明確にしておく必要がある。2章において述べたように、透過電子顕微鏡による組織観察結果より、時効初期の析出硬化相と時効後期の析出硬化相とが異なること、および時効初期段階における硬化はせん断(cutting)メカニズムによることが示されたが、硬化曲線の各段階における種々の相による強化機構について、BrawnとHam⁽²⁻¹¹⁾、GeroldとHaberkorn⁽²⁻¹²⁾およびGuyot⁽³⁻¹³⁾のモデルに従い、硬度および比抵抗の値を用いて定量的な考察を行った。

BrawnとHamやGeroldとHaberkornおよびGuyotの整合析出物による強化機構に従えば、小径の析出物は転位のせん断(cutting)によって強化され、一方、粗大化析出物は転位ループが析出物を通

過する際の抵抗によって強化されるバypass機構によることが示されている。これらのモデルにおいて析出物の体積分率 f が小さい場合($f < 0.01$)、析出強化量 τ 、析出物半径 r と体積分率 f との間には以下に示すような近似式が存在する。

$$\tau \propto f^{1/2} \cdot r^\alpha \quad (3-1)$$

ここで、 α の値は剪断機構により強化される場合、 $\alpha=1/2$ となり、バypass機構により強化される場合には $\alpha=-1$ という値をとることになる。上記の関係に対して、(a) 析出強化量 τ は硬さの変化量 ΔH に比例する⁽³⁻¹⁴⁾、(b) 析出物の体積分率は比抵抗変化量 ΔR に比例する、(c) 析出物の半径は拡散係数 D と時効時間 t の積の w 乗に比例する($w>0$)⁽³⁻¹⁵⁾⁽³⁻¹⁶⁾という仮定を用いることによって、式(3-2)は以下のように変形される。

$$\Delta H = K \cdot \Delta R^{1/2} \cdot (D \cdot t)^{(\alpha \cdot w)} \quad (3-2)$$

ここで K は析出相の成長速度定数を含んだ定数であり、 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ である。式(3-2)を変形して両対数をとることにより、式(3-3)となる。ここで、 Q は析出物の成長を律速する拡散のための活性化エネルギー、 R はガス定数であり、 D_0 は定数項として扱うことができる。

$$\log(\Delta H / \Delta R^{1/2}) = (\alpha \cdot w) \log((\exp(-Q/RT) \cdot t) + \log D_0 \cdot K \quad (3-3)$$

式(3-3)において $(\alpha \cdot w) > 0$ であれば剪断機構による強化、 $(\alpha \cdot w) < 0$ であればバypass機構による強化が起こっていると考えられる。

Fig. 3-10に時効硬化曲線における硬化(hardening)段階と軟化(softening)段階に対して、 Q にFeの拡散のための活性化エネルギー(213KJ/mol)を用いて(3-3)式により解析を行った結果を示す。Fig. 3-10に示した硬化段階においては、873Kおよび973Kの時効初期を除いて、 $(\alpha \cdot w) > 0$ となっており、剪断機構による強化が起こっていると考えられる。一方、軟化段階においては、 $(\alpha \cdot w) < 0$ であることから、バypass機構による強化が起こっていると考えられる。

以上の結果を組織にて確認するため、973K時効処理材の1段硬化段階(15s)、2段硬化段階(1.2ks)および軟化段階(5h, 75h)の試料に対して加工を加えた時のTEM明視野像をFig. 3-11に示す。1段硬化段階(15s)において、析出物の周りに転位の絡んだ状態が認められず、剪断機構により強化が起こっていると考えられる。一方、2段硬化段階(1.2ks)においては、転位の絡んだ析出物と絡んでいない析出物が共存して観察される。すなわち、2段目の硬化段階は軟化段階の後で観察されることから、母相と格子常数が異なるため剪断を受けない Fe_3P が新たに析出し、転位が多くの析出相をバypass機構により通過するのに必要とされる臨界応力を上昇させ、 Fe_3P と比較的粗大な γ -Feに対してはバypass機構による通り抜けが起こり、比較的小さな γ -Fe析出物については剪断が起こる2種類の強化機構が複合的に作用しているものと考えられる。

873Kおよび973K時効条件の1段硬化段階初期において剪断機構による強化が起こっているにもかかわらずFig. 3-10のプロファイルにおいて、負の勾配をもつ段階が存在しており、上記のモデルと矛盾している。この理由として、上記時効条件での析出機構が速度論的に析出初期と析出後期で異なっているため、前記仮定(c)の析出全般を通じて成長機構が同じであるという条件が満たされていないことが考えられる。そこで、析出相サイズの変化と時効時間との関係を調査した。その結果をFig. 3-12に示す。2章においても一部示したが、析出後期段階は指数 $w=0.3$ で整理できるのに対し、析出初期段階では(c)の仮定よりも析出相サイズが大きく、指数が非常に小さい値をとっており、仮定(c)を満たしていない。それ故、組織観察結果と力学的強化モデルが対応しなかったものと考えられる。一方、軟化段階(5h, 75h)においては、観察される析出相のほとんど全てに転位が絡んでいるため、バース機構による強化が起こっているものと推測され、強化モデルによる解析結果と一致している。

以上の結果から、熱間圧延過程における析出過程においても Fe_3P が析出する条件においては、2段硬化現象を示すと考えられる。

3-1-5. 連続冷却過程における析出挙動

熱間圧延時の温度履歴は、等温過程ではなく連続冷却であるため、等温過程における析出挙動と連続冷却過程における析出挙動との対応をとる必要があり、ジョミニ試験により、連続冷却過程における析出硬化挙動について解析した。

Fig. 3-13 にジョミニ試験によって得られた873Kまでの平均冷却速度と硬さとの関係を示す。Fig. 3-13 において90~150K/min および200~10³K/minの冷却速度範囲で2つの極大値が観察されており、前者の90~150K/minの比較的緩冷状態では γ -Feおよび Fe_3P が強化相となり、後者の比較的速い冷却速度域における強化相は γ -Feと考えられる。また、高温溶体化材では、硬さの極大値が増加しており、析出成分の固溶度が析出硬化性に影響を持つことを示唆している。この結果は等温時効処理によって得られた結果と一致している。

3-1-6. 熱間加工過程における析出挙動

ジョミニ試験結果により、 γ -Feおよび Fe_3P の2相が析出する平均冷却速度条件150K/min下での加工の影響を調査した。加工率10~30%、加工温度が923K~1023Kの条件下で熱間加工を行った後の冷却過程における導電率および硬さの変化をFig. 3-14 およびFig. 3-15 に示す。さらに1023Kにて加工を行った直後と823Kまで冷却を行った際の光顕組織をFig. 3-16 に示す。Fig. 3-13に示した導電率変化より、加工を行わずに冷却した場合(短い破線)に比べて加工を行った場合のほうが導電率の上昇が大きくなっており、加工によって格子欠陥が導入され核生成サイトの増加や拡

散の促進が起こり、析出量が増加していることが判る。しかし導電率は、加工率20%にてピークを示し、それ以上の加工率では逆に減少している。Fig. 3-15に示した組織において、加工率が高くなるに従い、加工後の冷却過程で再結晶組織を生じるようになることから、加工率が臨界値を越えると再結晶を起こし母相中の格子欠陥が消失するとともに析出促進作用も失われるものと考えられる。Fig. 3-14 に示した硬さ変化において、各温度とも加工を行わない場合に比べて加工を行った試料のほうで硬さが高くなっている理由は加工硬化によるものであり、相対的な変化から判断すると冷却初期と冷却後期に2段の硬さのピークが認められる。前者のピークは γ -Feの析出であり、後者のピークは γ -FeとFe₃Pの2相析出によるものである。また、析出の初期段階1023Kにおいて加工を行うことにより冷却初期での硬さのピークが上昇しているのに対し、析出後期段階923Kでの加工はその後の冷却過程の後期における硬さのピークを上昇させている。冷却初期での加工は γ -Feの析出を促進し、冷却後期の加工はFe₃Pの析出促進作用があると考えられる。

3-1-7. 析出型銅合金の熱間加工過程における析出挙動

熱間圧延過程において、Cu-Fe合金は高温での析出速度が大きいいため、熱間圧延過程における析出の影響を小さくするには、圧延加工率を大きくとり、析出が進行を抑制するためかなりの緩冷化が必要となるが、Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金においては2章において示したように973K以上の高温下での析出が緩慢であるため、熱間圧延過程での析出は起こり難い状況にあると考えられる。

以上のことから、Cu-Fe合金においては、熱間圧延過程における条件は析出抑制とともに均一に析出させる制御技術が必要となるが、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金では、熱間圧延過程においては析出を抑制できる条件を見いだすことがむしろ重要になってくると考えられる。

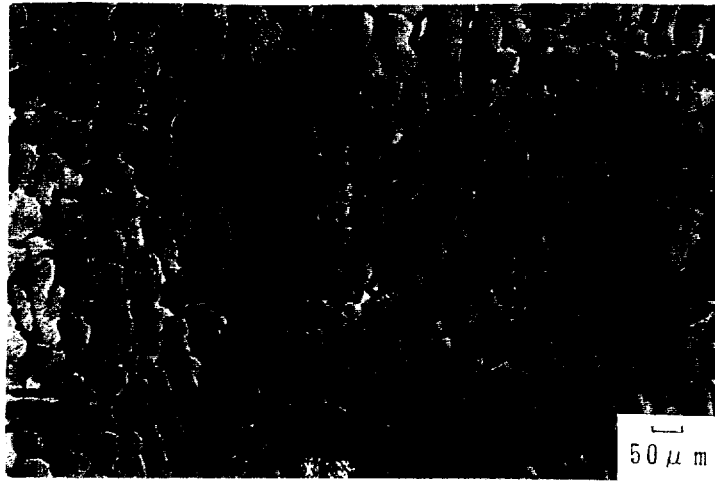


Fig.3-1 Optical micrograph of the ingot in a Cu-Fe alloy.

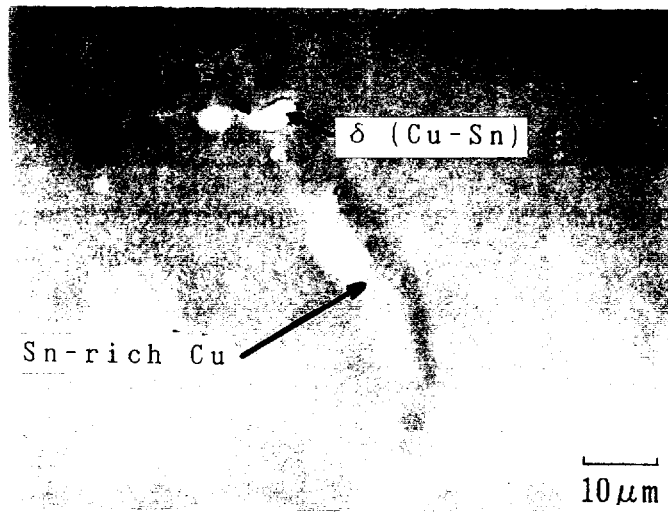


Fig.3-2 Scanning electron micrograph in a Cu-Fe alloy ingot.

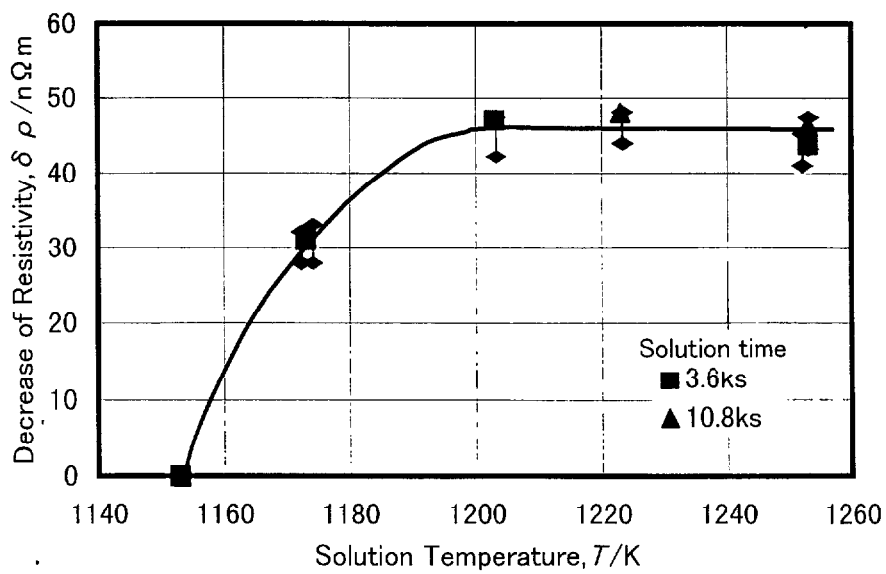


Fig.3-3 Relationship between the decrease of resistivity during heating.

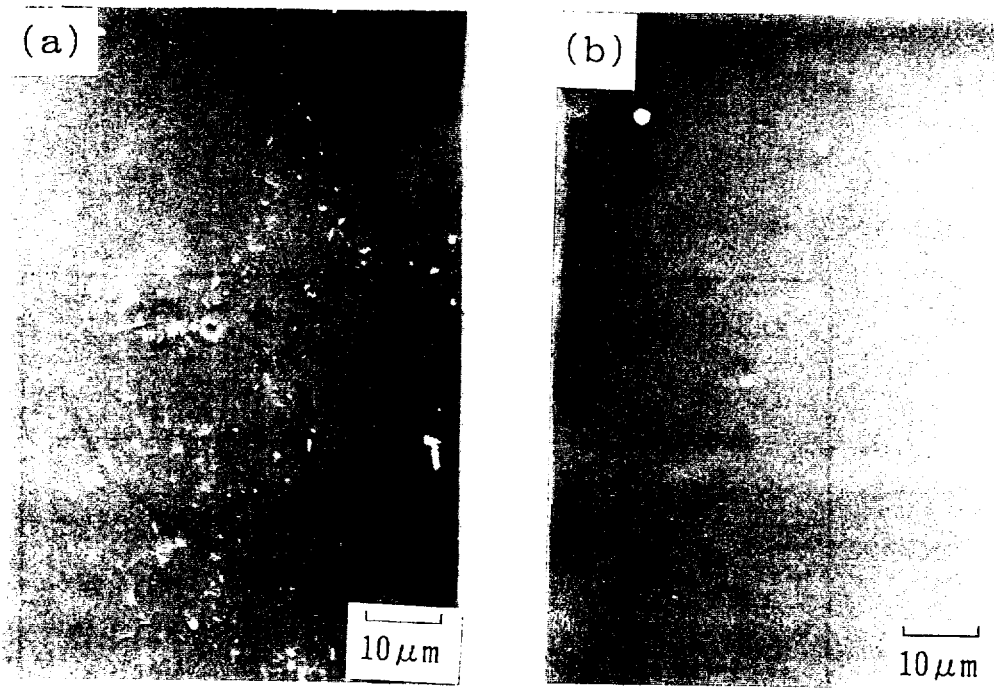


Fig.3-4 Scanning electron micrographs of the ingot after solution treatment at (a)1173K and at (b)1223K for 14.4ks.

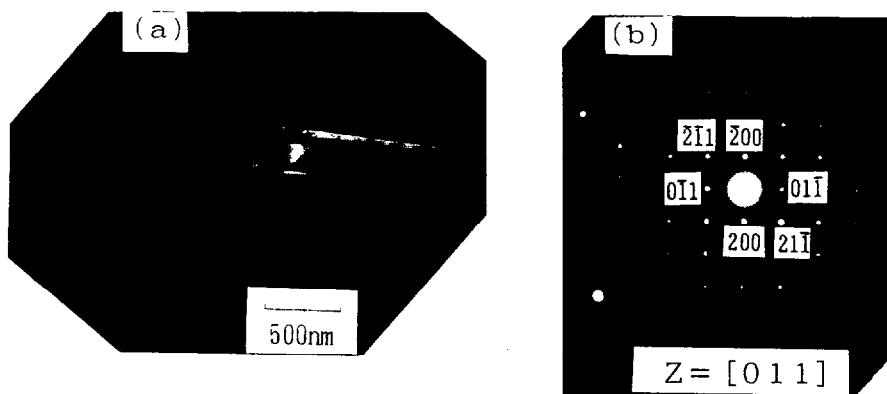


Fig.3-5 Transmission electron micrograph:(a) and diffraction pattern:(b) of precipitates Fe₃P in Cu-Fe alloy after solution treatment at 1173K for 14.4ks.

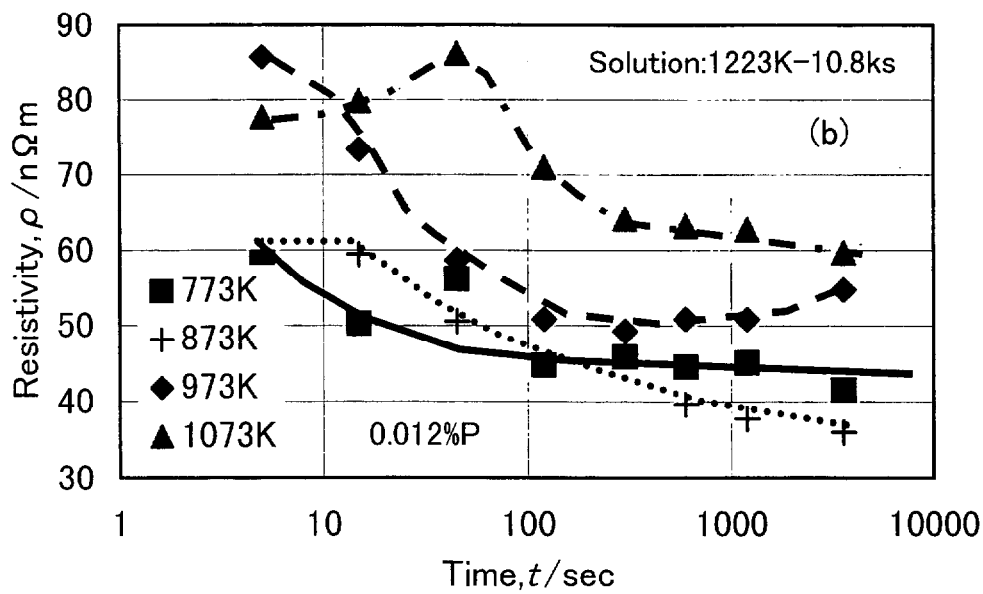
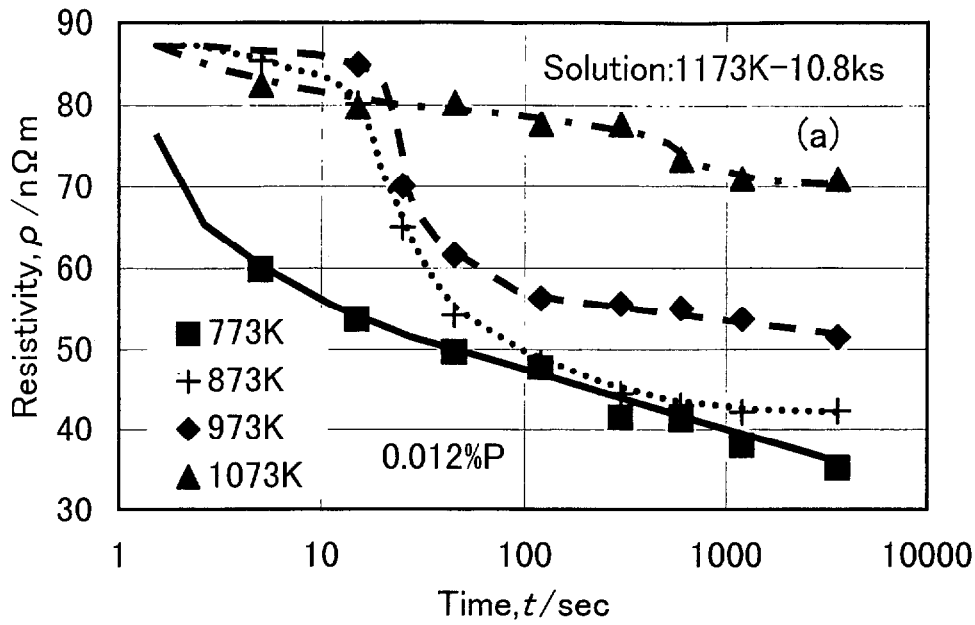


Fig.3-6 Changes of resistivity during aging after solution at (a)1173K and (b)1223K for 10.3ks.

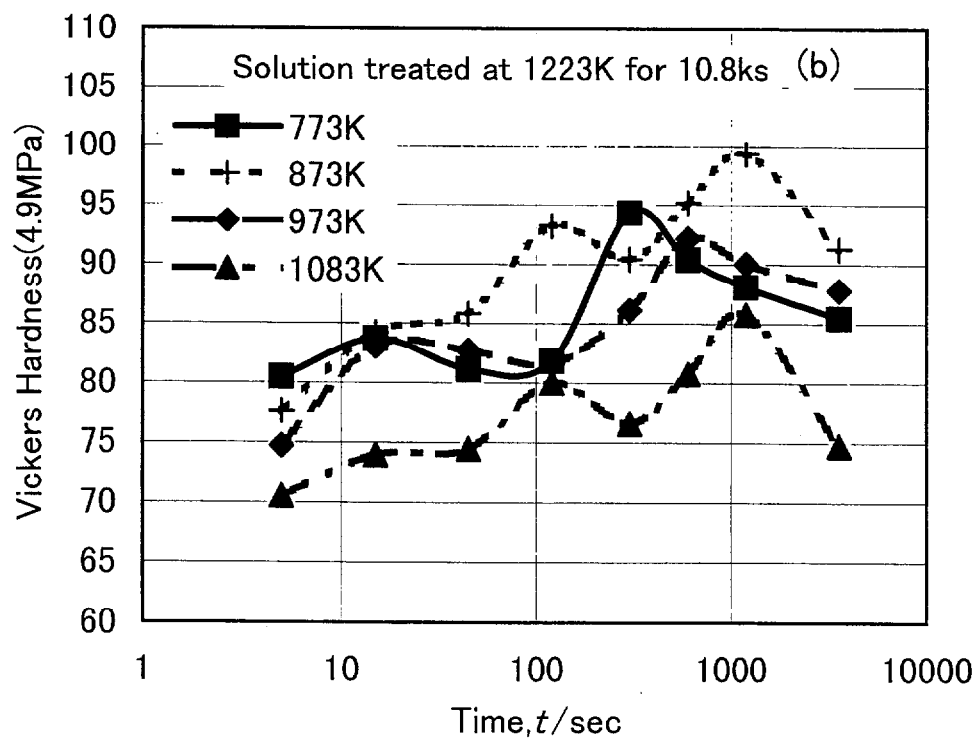
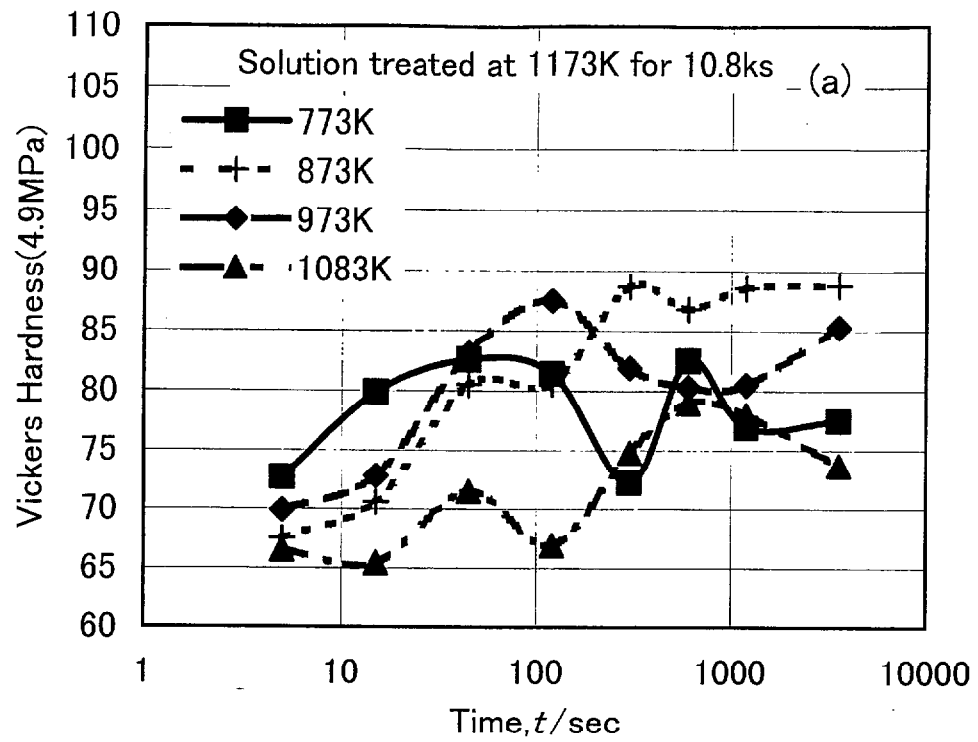


Fig.3-7 Changes of hardness during aging after solution treatment at (a)1173K and (b)1223K for 10.8ks.

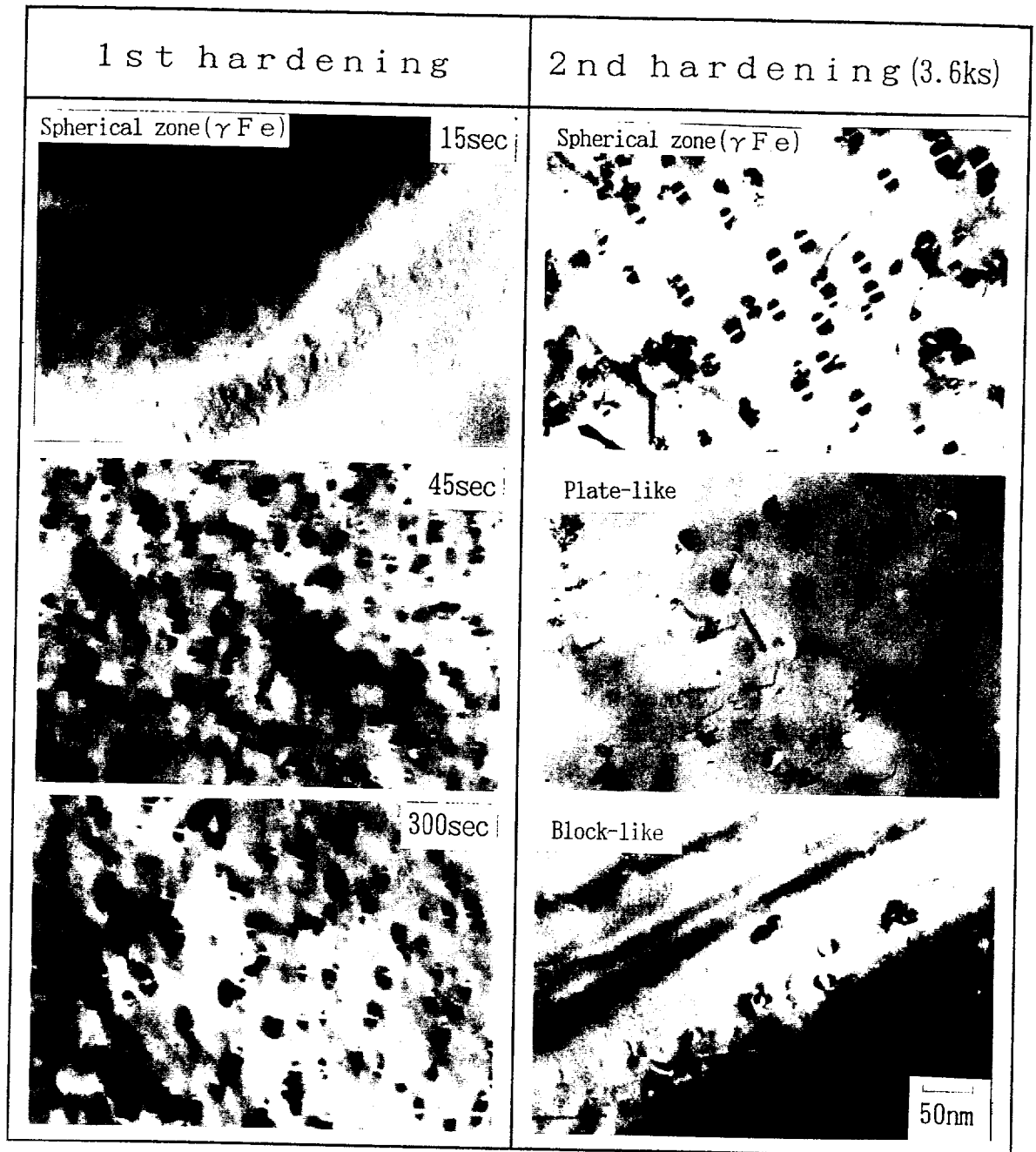


Fig.3-8 Transmission electron micrographs at various aging conditions.

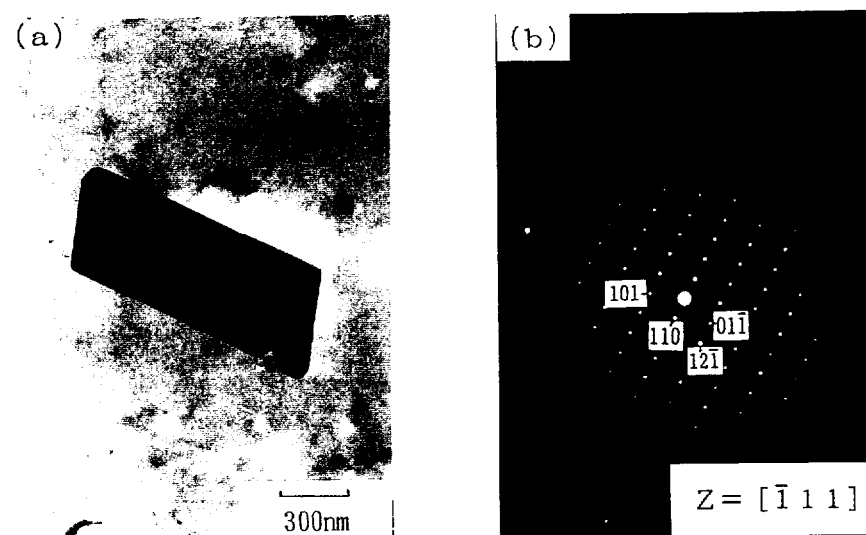


Fig.3-9 Transmission electron micrographs:(a) and diffraction pattern:(b) of Fe_3P precipitated during aging at 973K for 75hs after solution treated at 1273K for 3hs.

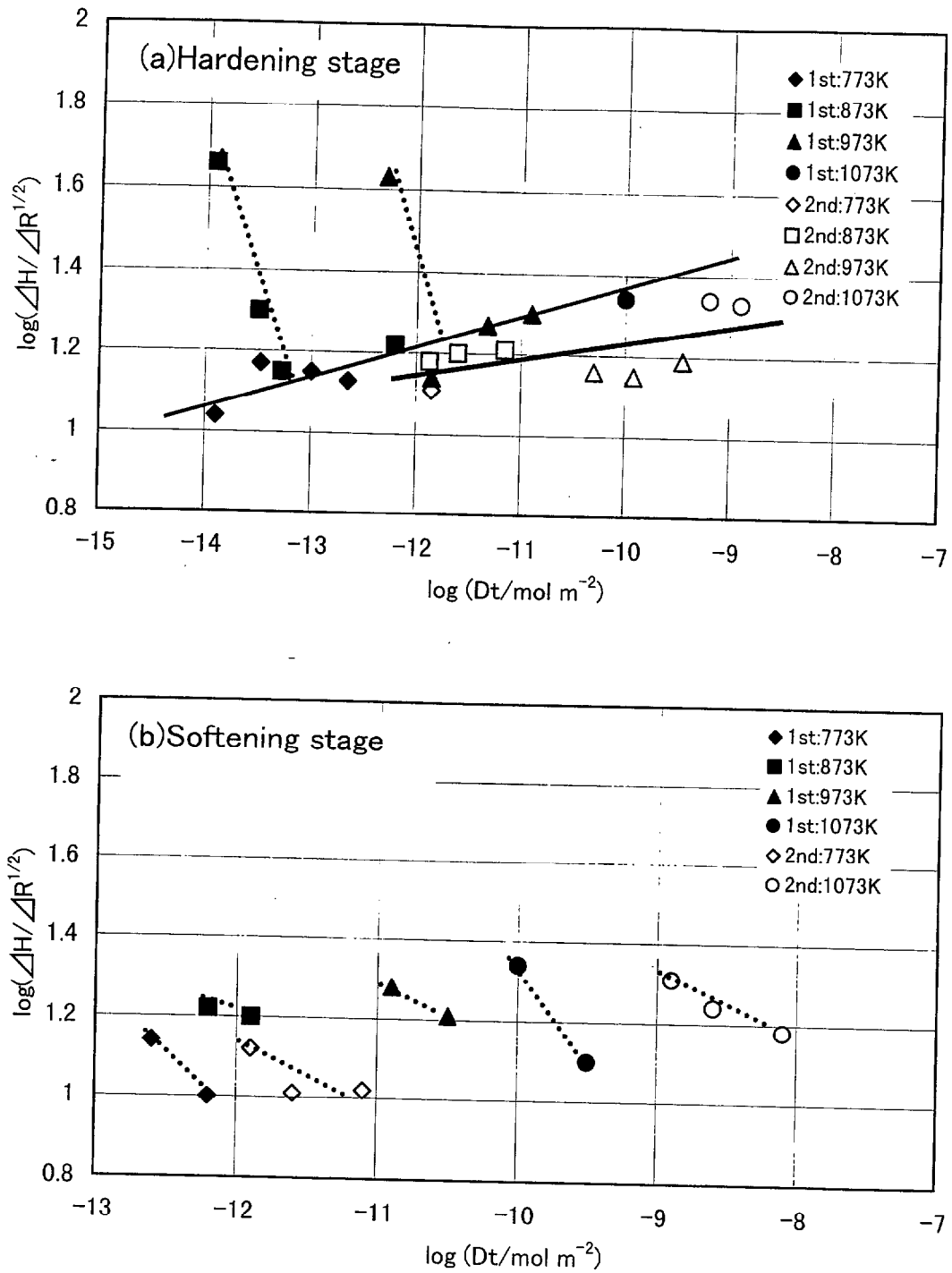


Fig.3-10 Precipitation mechanism according to eq.(3-4) at (a)hardening stage and (b) softening stage.

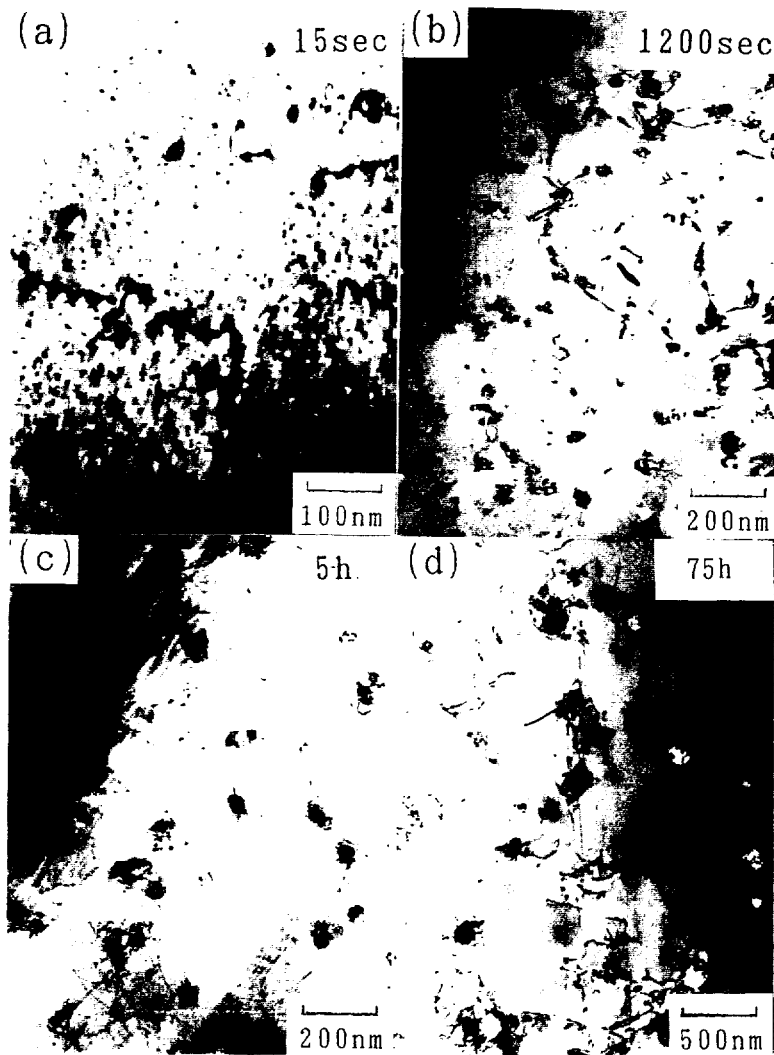


Fig.3-11 Transmission electron micrographs in Cu-Fe alloy cold rolled at 15% reduction, after aged at 973K for (a)15s,(b)1.2ks,(c)5hs and (d)75hs.

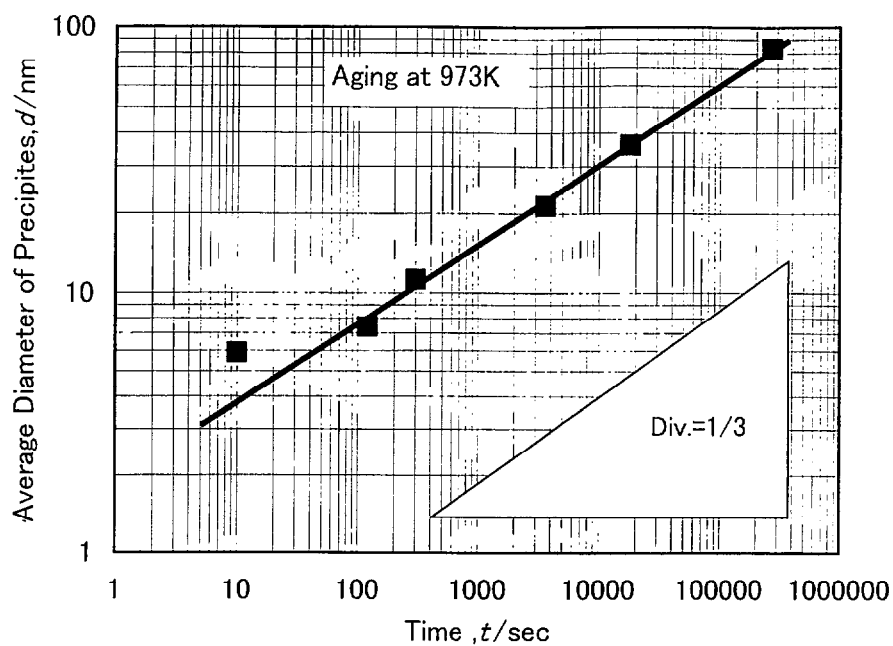


Fig.3-12 Relationship between aging time and average size of precipitates at 973K in a Cu-Fe alloy.

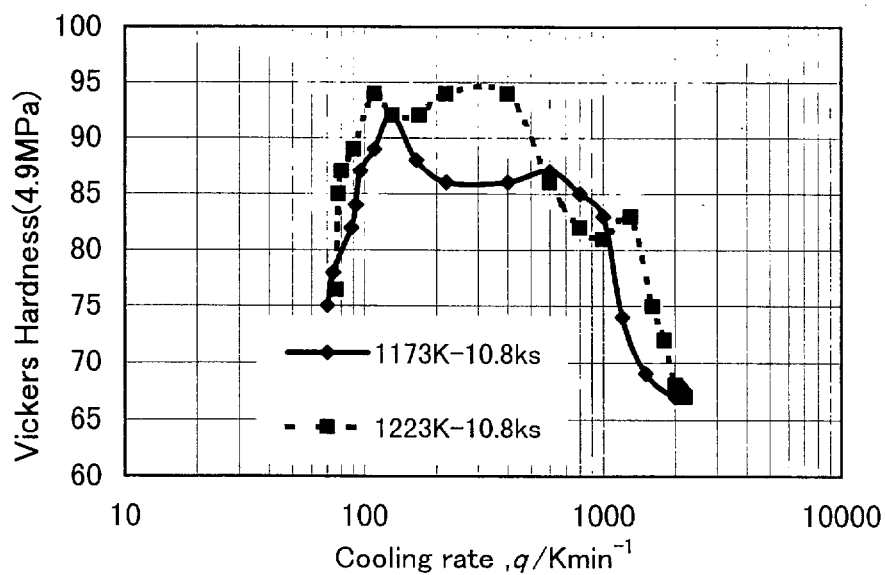


Fig.3-13 Relationship between average cooling rate and the hardness after Jominy hardenability test at various solution conditions in a Cu-Fe alloy.

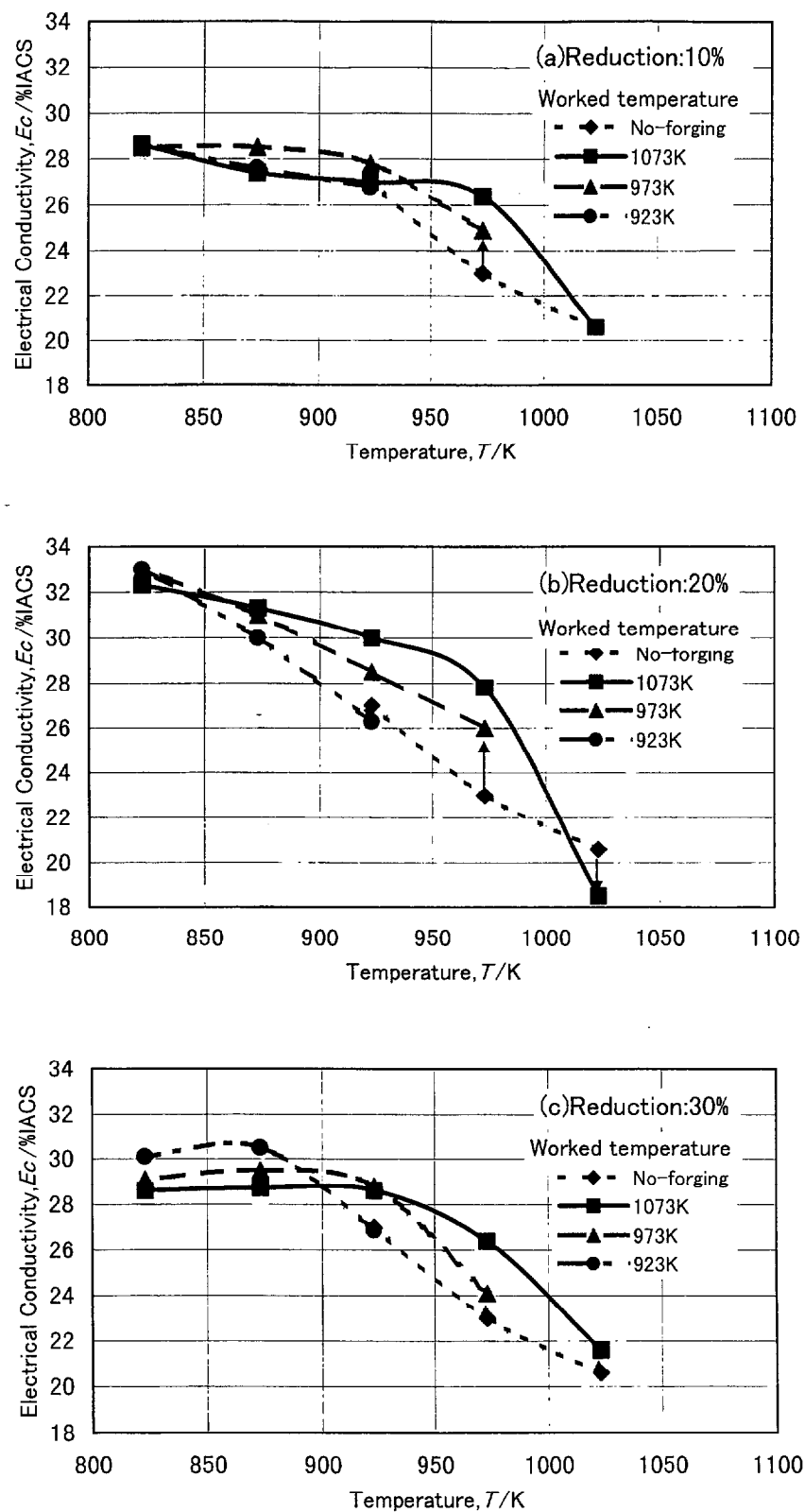


Fig.3-14 Changes of electrical conductivity during continuous cooling in worked at (a)10%, (b)20% and (c)30% reduction.

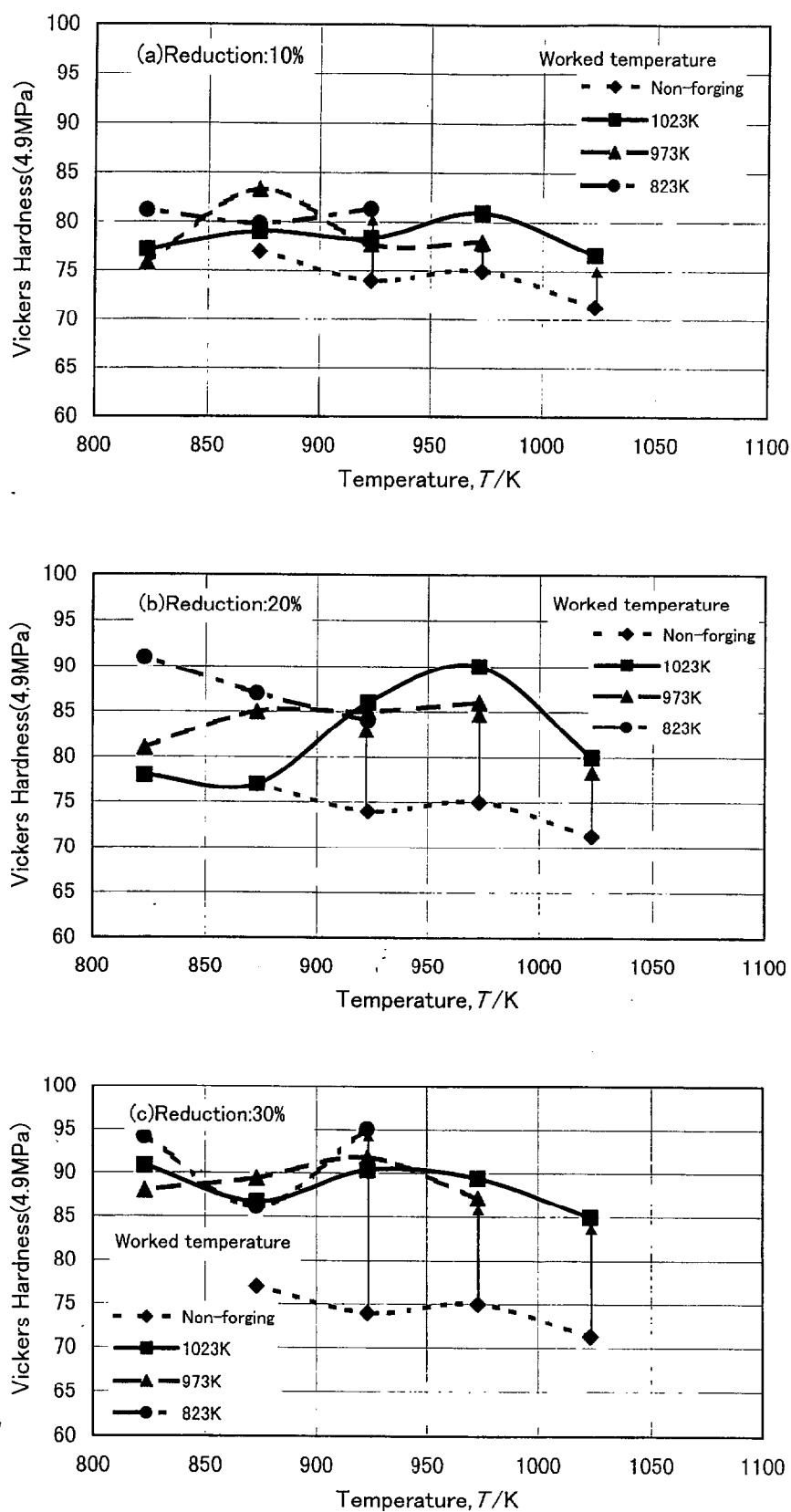


Fig.3-15 Changes of hardness during continuous cooling in worked at (a)10%, (b)20% and (c)30% reduction.

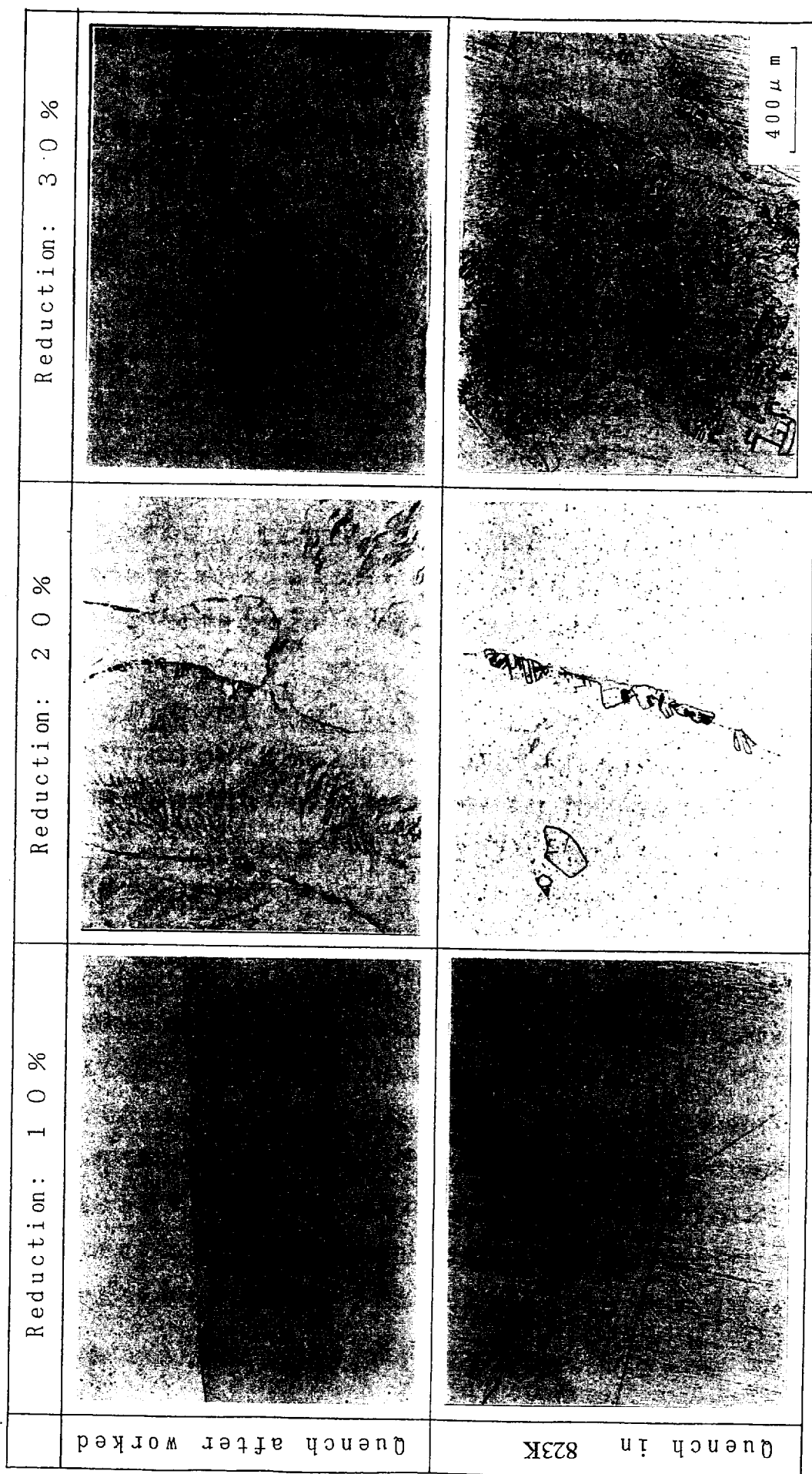


Fig.3-16 Optical micrographs after hot worked at 923K and cooled to 823K in various reductions.

3-2. 冷間圧延、焼鈍過程における組織および特性変化

3-2-1. 各合金における初期状態の電顕組織

各合金において、773Kおよび973Kにて時効処理をおこなった試料の透過電子顕微鏡による明視野像をFig. 3-17に示す。時効処理によって、Cu-Fe合金では時効温度条件に依らず球状析出コントラストを持つ母相に整合な γ -Fe相が確認される。平均析出相サイズは773Kにて600s時効したものでは30nm程度であるが、973Kで600s時効したものでは、200nm程度である。Cu-Cr合金では、773Kで時効したものでは20nm程度で母相との整合歪みコントラストが存在するCr相が観察されるが、973Kで時効したものでは、歪みコントラストの存在する長さ400nm程度の板状相が観察される。Cu-Ni-Si合金にて773Kで600s時効したものでは、15nm程度の整合歪みコントラストが観察されるのに対して、973Kで時効処理を行ったものでは板状、もしくはブロック状の2 μ mの程度の粗大な非整合析出相が観察される。

3-2-2. 冷間加工過程における特性および組織変化

各合金を冷間圧延する加工硬化により降伏強さが上昇するが、これは合金成分や析出相の存在状態の影響を受けると考えられる。Fig. 3-18に各合金の加工硬化特性を示す。溶体化処理材の加工硬化量だけを比較すると、合金成分添加量の多いCu-Ni-Si合金が最も大きく、合金元素量が少ないCu-Cr合金は小さい。加工前の初期組織状態の影響をみると、Cu-Fe合金は初期状態の影響をほとんど受けないのに対して、Cu-Cr合金にて773Kで初期時効を行ったものは、溶体化処理材および973K時効材に比べると加工硬化量が小さい。Cu-Ni-Si合金では、初期状態の違いによって初期降伏強さが異なるものの、加工硬化量自体は、初期状態の影響を受け難いことがわかる。以上のことから、合金成分つまり、析出相の体積分率が小さいCu-Cr合金で初期組織状態の加工硬化特性への影響が大きい。このことから、析出相体積分率が小さく、しかも析出相サイズが小さい場合には、転位との相互作用が強度特性に影響を与えやすいことが判る。

また、Fig. 3-19に示した加工後の比抵抗変化を見ると、Cu-Fe合金およびCu-Cr合金においては、初期状態が溶体化状態である場合に加工による比抵抗変化が最も大きい。Cu-Ni-Si合金では、773Kで初期時効を行ったものにおいて最も比抵抗の増加が大きい。析出物が整合歪みを持っている場合、加工による整合歪みの解放によって、フォノン散乱効果は減少し、比抵抗は減少すると考えられるが、Cu-Ni-Si合金の場合には、この傾向に当てはまっていないため、加工後も整合歪みが解放されず、残存していると考えられる。また、Cu-Fe合金では、773Kおよび973Kで初期時効を行ったものの加工による比抵抗変化量は加工率に依存性はあるものの、ほぼ同等であるため、整合歪みの解放度はほぼ同レベルであるのに対し、Cu-Cr合金では、773Kで初期時効を行ったもの

は加工によってむしろ比抵抗が減少しているため、この条件にて整合歪みの解放が最も進んだものと考えられる。これらの傾向は、加工硬化特性から考えられる傾向と一致している。

Fig. 3-20には、各合金を15%冷間加工した場合における転位と析出物のTEMを示す。観察条件は $g=(200)$ とした。Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金においては析出物に転位が絡んだ組織が析出物が大きい973K初期時効条件にて観察されるが、析出物の微細である状態では見られない。析出物はむしろせん断(Cutting)を受け、整合歪み場を失った析出物も観察される。Cu-Fe合金では773および973Kのいずれの温度で初期時効を行っても、析出物は転位によってせん断されていると考えられる。従って、転位と析出物の相互作用は、析出物の種類および析出相サイズに依存性しており、強度特性そのものだけではなく、加工硬化特性および比抵抗変化に影響を及ぼしていると考えられる。

3-2-3. 焼鈍過程における比抵抗の変化挙動

溶体化状態にある各合金を各温度で焼鈍したときの比抵抗変化をFig. 3-21に示す。到達する比抵抗値はどの合金系でも773もしくは873Kで最も低くなっているのは、溶質元素固溶限から決定される析出駆動力および析出相を形成する添加元素の体積拡散係数の大きさから決定される析出速度が合金添加元素によらずほぼ同じ温度領域で最大となるためであり、析出型銅合金としての特徴と考えられる。加工率の影響は、120s焼鈍を行った時点で到達する比抵抗値の比較によって整理した。Cu-Fe合金、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金についてFig. 3-22に示す。

Cu-Fe合金においては、加工率の相違による影響は573Kを除きほとんど見られず、しかも加工率によらずほとんど同じ比抵抗変化を示している。573Kの低温焼鈍下では転位が動き難く、しかも析出が進行し難いため、加工による比抵抗上昇、つまり転位密度の違いの効果が残存しているのに対して、より高温(>673K)にて焼鈍した場合には転位の動きが活発であるため転位密度の影響は小さくなり、比抵抗変化は析出進行によるものが大きいためである。析出の進行過程に対する転位密度の影響が小さいのは、析出核生成が均質的であるためと考えられる。高温での焼鈍過程で比抵抗が等しくなるのは、加工率が析出進行速度にさほど影響を及ぼしていないためと考えられる。

Cu-Cr合金では焼鈍前に冷間加工を受けると15%程度の比較的小さい加工率でも、加工を受けない状態に比べて、析出の進行が加速される傾向がある。特に析出速度が最大となる773~873Kの温度範囲において顕著に現れている。

Cu-Ni-Si合金では、Cu-Cr合金に比べると冷間加工の比抵抗変化への影響は小さいが、ほぼ同様な傾向を示し、加工率の増加とともに析出の進行が早くなる傾向がみられる。これは、焼鈍初期

に不均質核生成が起こり転位密度の影響が現れているためと推定される。

また、各合金に共通して、80%の加工率で圧延したものでは、873K以上の温度にて焼鈍処理により到達する比抵抗値が低加工率条件に比較して、大きい傾向が見られる。これは後述するように再結晶化が焼鈍初期より起こり、析出速度に影響を及ぼしているためと考えられる。

3-2-4. 焼鈍過程における組織変化

Fig. 3-23～Fig. 3-25に光学顕微鏡により測定した各合金を7.2ks焼鈍したときの各焼鈍温度で到達する再結晶分率を示す。各合金に共通して、加工率および温度が上昇するにつれて再結晶が起こりやすくなる傾向が見られる。再結晶の起こり易さを合金系で比較すると、Cu-Fe合金が最も再結晶化しやすく、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金の順で再結晶化が起こりづらくなる傾向が見られる。また、初期析出状態の影響は、Cu-Fe合金、Cu-Ni-Si合金では、973Kにて初期時効を行った条件で最も再結晶が抑制され、773Kで初期時効を行ったものでは、むしろ初期状態が溶体化状態である場合よりも再結晶が進行している。それに対して、Cu-Cr合金では973Kで時効した条件で最も再結晶は早く進行し、初期状態が773Kのもので最も再結晶が抑制される効果を示している。以上のことは、析出相の違いおよび析出相の存在状態によって再結晶抑制効果が大きく異なることを示している。

Fig. 3-26～Fig. 3-28に各初期状態の合金を50%の加工率で圧延し、973Kで7.2ks時効したときの透過電顕像を示す。Cu-Fe合金において、溶体化状態および773Kにて初期時効を行ったものにおいては、焼鈍後再結晶化した部分で球状 γ' -コントラストをもつ整合な γ -Feが観察されるが、973Kで初期時効したものでは、再結晶部に存在する析出相には整合歪みが観察されないことから、再結晶界面の通過によって、析出相/母相界面が非整合化したと考えられる。773Kで初期時効を行った場合、再結晶部に非整合化した析出相が観察されないのは、析出相と母相の整合歪み量が少なく析出相が非常に微細であるため、再結晶界面が析出相を通過する際に析出相の界面構造変化が起こらなかったと考えられる。再結晶界面は析出相によりピン止め(pinning)されて、湾曲しているのが判る。Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金では、初期組織状態によらず、再結晶部に存在する析出物は非整合し、再結晶粒界は析出相のピンニングにより湾曲している。再結晶の抑制効果の大きさは再結晶時の析出相の界面構造変化に支配されている可能性を示唆している。また、Cu-Ni-Si合金では再結晶粒界上に見られる析出相が多いのは、再結晶界面の移動と同時に粒界反応型析出が起こった可能性を示している。

3-2-5. 焼鈍過程における機械的特性の変化挙動

溶体化状態にある各合金を各温度で焼鈍したときの降伏強さ変化をFig. 3-29に示す。Cu-Fe合金では、析出硬化量の温度依存性が小さく、しかも析出硬化量そのものも小さいのに対して、Cu-Ni-Si合金では、773~873Kでの温度範囲において析出硬化量が大きく、しかも温度依存性が非常に大きい。Cu-Cr合金はCu-Fe合金およびCu-Ni-Si合金の中間の傾向を示している。初期時効処理を施したものは、初期降伏強さが変化しており降伏強さの絶対値による比較は難しいため、加工率50%の条件のもとで、各条件で7.2ks焼鈍を行った時に到達する降伏強さの変化量の比較によって、初期析出状態の影響について整理した。Cu-Fe合金、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金についてFig. 3-30に示す。

Cu-Fe合金では、773K以下の焼鈍温度では、焼鈍過程での降伏強さの変化が小さく、初期降伏強さが大きい条件ほど焼鈍後の降伏強さも大きい。また、温度の上昇によって降伏強さの低下量は大きくなるが、初期時効条件が973Kである場合、焼鈍過程で一定の降伏強さには到達せず減少が抑制される傾向が見られる。

Cu-Cr合金では、初期時効条件に対する降伏強さの変化はCu-Fe合金よりも顕著に現れている。溶体化状態で時効したものでは、時効過程で降伏強さが上昇し、773Kで最も高い降伏強さが得られる。それに対し、初期時効を施したものは時効過程では降伏強さの上昇は見られない。焼鈍後の降伏強さは初期状態が773K時効処理を行った条件と溶体化状態の条件でほぼ同じ値を示している。

Cu-Ni-Si合金では、時効過程での降伏強さ変化を見ると、初期状態が溶体化状態のものは時効硬化を示すが、初期時効を施したものでは明確な時効硬化を示さない。焼鈍後の降伏強さとしては773Kで初期時効をおこなったものにおいて最も高い値を示す。また、673Kの焼鈍条件において、降伏強さ低下が見られる。これは、低温下で析出硬化がおこる前に転位の回復等により降伏強さの低下が起こっていると考えられる。Cu-Fe合金、Cu-Cr合金において673Kでの降伏強さの低下が認められないのは、673K以下での析出進行がCu-Ni-Si合金よりも早く、回復が進行し難いためと考えられる。

3-2-6. 加工率、初期析出状態の及ぼす析出速度への影響

溶体化状態にある合金を圧延加工後、焼鈍した際には、圧延加工率は析出相の核生成および成長挙動に対して影響を及ぼす。析出相核生成に及ぼす加工率の影響は、加工によって析出相の優先核生成サイトが核生成の駆動力的に有利な転位と境界となるため、核生成頻度の促進効果として現れる⁽³⁻¹⁷⁾。一方、析出相成長に及ぼす加工率の影響は、材料中の転位密度増加に伴う転位の

を通しての溶質成分の拡散促進効果として現れる。実際に現れた冷間加工による析出促進効果は、Fig. 3-22に示した120s焼鈍時の到達比抵抗値から考えると、Cu-Cr合金において最も顕著で、Cu-Fe合金で最も小さく、Cu-Ni-Si合金では、その中間の影響度を示しており、合金系によってその影響度が異なることがわかる。核生成の駆動力の面からCahn⁽³⁻¹⁸⁾は母相と析出相の間の整合歪み歪みが緩和されるように転位の存在が作用する場合には、析出相の核生成が促進されるとしているため、各合金における整合歪み量の比較を行った。その結果をTable 3-3に示す。Cu-Fe合金とCu-Cr合金と比較した場合、Cu-Cr合金の方が整合歪み量が大きく不均一核生成的になりやすく、加工率の影響を受けやすいことが判るが、Cu-Cr合金とCu-Ni-Si合金とを比較した場合、整合歪み量の大きいCu-Ni-Si合金の方が転位の存在の影響が小さく、析出速度に対する加工率の影響は単純に整合歪み量に依存した現象ではないことがわかる。そこで、析出相形成に対する速度論的な特徴に基づいて考察を試みた。

Cu-Fe合金およびCu-Cr合金では、溶質元素の拡散によりクラスターを形成し、それらが安定サイズまで成長する単一反応より析出現象が成り立っており、先に述べた核生成および成長に対する転位の存在は促進効果として直接的に作用していると考えられる。それに対し、Cu-Ni-Si合金においては、体積拡散の遅いニッケルが化合物相Ni₃Siの形成を律速し、しかも銅との2元系においては全率固溶するため、鉄およびクロム原子と比較して、ニッケル原子同時の結合よりもマトリックス原子などの異種原子と結びつきやすく、空孔を介したクラスター化による析出の促進効果は小さいと考えられる。

従って、析出現象に対する初期加工状態の影響は、析出相と母相の間に存在する整合歪み量、つまり析出駆動力への影響度と、クラスター化の起こり易さの2つの要因によって決定されと考えられ、Cu-Cr合金において顕著に現れている。

3-2-7. 析出状態の及ぼす再結晶挙動への影響

再結晶の駆動力は、加工によって導入された転位の歪み $I_{\text{転位}}$ と析出歪み $I_{\text{析出}}$ からなり、加工歪み量は圧延加工率に依存しており、析出歪みはミスマッチ量と析出相分布状態に依存している。析出物と転位の相互作用による転位の増殖効果の影響は小さいと考え、実験に供した合金の中では、析出相体積分率とミスマッチ量が最も大きいCu-Ni-Si合金においてその影響も大きいと考えられる。Cu-Fe合金ではCu-Cr合金よりも析出相体積分率は大きい、整合歪みは小さく、単位析出相体積当たりの影響は最も小さいと考えられる。

また、再結晶界面の移動の駆動力に対する析出相の影響としては、透過電顕を用いて観察された析出状態から考えて、析出相による粒界移動の抑制効果に加えて、再結晶粒界の移動前後での

析出相界構造の変化に関係していると考えられる。析出相界面 Γ エネルギーが粒界 Γ エネルギーと比較して小さい場合、つまり整合性が高い場合、界面の移動によって界面 Γ エネルギーが上昇し、系の Γ エネルギーが上昇するため、粒界のピン止めの効果をAshbyら⁽³⁻¹⁸⁾の示した式により評価することが妥当と考えられる。その場合、再結晶抑制に作用する粒界移動抑制力は、析出密度と粒界移動による界面 Γ エネルギー変化 $\Delta\sigma$ の両者に依存している。一つの析出物と粒界の相互作用について注目した場合、個々の析出物によるピンニング力の最大値は析出相サイズが大きいほど、界面 Γ エネルギー変化が正の値であれば大きいほど、その値は大きくなる。これは、式(3-4)にて示されている。

$$F_p = \pi r \gamma (1 + \Delta\sigma / \gamma) \quad (3-4)$$

析出相と母相の間の界面 Γ エネルギーは、整合相が存在するCu-Fe合金で小さく、準安定な整合相が存在するCu-Cr合金、半整合相が存在するCu-Ni-Si合金となるにつれて大きくなるため、Cu-Fe合金においては界面 Γ エネルギー変化 $\Delta\sigma$ の効果によるピンニング力への寄与は大きいと考えられる。式(3-4)は、析出体積分率、特に整合析出相の体積分率が大きく、しかも析出相サイズ自体は小さい方が再結晶抑制力が大きいことになる。また、界面 Γ エネルギー変化 $\Delta\sigma$ は、化学的寄与と弾性歪みによる寄与が考えられ、式(3-5)にて表される。

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_c + \Delta\sigma_e \quad (3-5)$$

$\Delta\sigma_c$ はServiとTurnbull⁽³⁻¹⁹⁾によって示された化学的界面 Γ エネルギーの変化量に相当し、式(3-6)のように表される。

$$\Delta\sigma_c = E_0 N_s Z_s (C - C_0) / N_0 \Delta Z_l \quad (3-6)$$

N_s は界面単位面積あたりの原子数、 ΔZ_l は結合に寄与する数の変化であり、非整合化すると減少し、 $\Delta\sigma_c$ は増加する。 Z_s は界面を通しての1原子あたりの結合数であり、母相の原子密度が高い面ほど少なくなる。 E_0 は界面での平均異種原子結合による Γ エネルギー増加量に相当した値である。 N_0 はアボガドロ数、 C は析出物中の溶質濃度、 C_0 は母相中の溶質濃度である。

一方、整合歪みにより生じる界面 Γ エネルギーの弾性歪み成分 $\Delta\sigma_e$ は、Merwe⁽³⁻²⁰⁾によって表された弾性歪み界面 Γ エネルギーを変化量として表すと、式(3-7)のようになる。

$$\Delta\sigma_e = \mu a \{ (\phi - \phi_0) - \{ (1 + \phi^2)^{1/2} - (1 + \phi_0^2)^{1/2} \} / 2\pi^2 \} \quad (3-7)$$

ここで、 ϕ_0 は $2\pi\epsilon_0/(1-\nu)$ 、 ϕ は $2\pi\epsilon/(1-\nu)$ で表され、 a は格子定数、 ϵ_0 、 ϵ はそれぞれ初期ミスマッチ歪みおよび再結晶界面通過後ミスマッチ歪みである。 ν はポアソン比、 μ は母相のせん断弾性係数である。ミスマッチ歪みが再結晶後に消失する場合には、 $\Delta\sigma_e$ は負の値となり、ピンニング効果は小さくなるものと考えられる。

また、冷間加工過程で析出物は母相の変形による歪みを受けているため、一部の析出物の界面

は非整合化していることも考えられる。その場合の粒界 Γ と非整合界面 Γ' が等しい場合には、 Γ の最大は式(3-8)で与えられる。

$$F_{pi} = \pi r \gamma \quad (3-8)$$

式(3-4)および(3-8)の F_p および F_{pi} は一つの析出相が粒界を Γ にする効果を示しているので、析出分布密度 n との積によって、単位体積当たりの粒界 Γ が得られる。析出分布密度は、加工により析出界面構造に変化が見られなかった析出相の体積分率 f_1 、および加工によって非整合化した析出相の体積分率 f_2 とすると式(3-9)によって表される。

$$n = 3\pi/2r^2(f_1 + f_2) \quad (3-9)$$

比抵抗変化、および透過電顕観察結果から考えて、析出相分率が大きくしかも微細に析出する条件の773K付近で析出分布密度は最大となると考えられる。

最終的には式(3-4)、式(3-8)および式(3-9)よりAshbyら⁽³⁻¹⁹⁾の示した再結晶抑制 Γ - G_p として、式(3-10)のように表される。

$$G_p = 3\gamma/2r\{f_1(1 + \Delta\sigma/\gamma) + f_2\} \quad (3-10)$$

式(3-10)において析出相サイズ r および析出相体積分率 f ($f = f_1 + f_2$)に注目すると上述のように、773Kで初期時効を行った場合に再結晶抑制力が最も大きくなると考えられるのに対して、再結晶分率変化において773Kで初期時効したもので最大の抑制力が作用していると考えられるのはCu-Cr合金のみで、Cu-Fe、Cu-Ni-Si合金では析出相サイズの大きい973Kで初期時効を行った条件で最も再結晶の進行が抑制され、単純にAshbyら⁽³⁻¹⁹⁾の示した関係のみで再結晶抑制挙動の評価はできないことを示している。従って、初期時効後の冷間加工もしくは再結晶過程で、析出相/母相の界面構造変化を界面 Γ 変化として考慮する必要がある。析出物が整合歪みを持っている場合、加工の際に転位は析出相を Γ により通過する場合とせん断変形を受ける場合があるが、整合歪みが加工後も残存した析出相が多い、すなわち f_1 の割合が多い場合には、再結晶過程の抑制力に対する析出相/母相の界面構造変化の影響が大きいと考えられるが、非整合化した場合には f_2 の割合が多くなり、再結晶抑制効果は析出相サイズ分布状態で決定される。冷間加工による析出物の非整合化の影響度は、Fig. 3-19に示した冷間加工時の比抵抗値変化で判断すると、Cu-Cr合金にて773Kで初期時効した場合に極めて大きく現れていたと考えられる。このことは、Cu-Cr合金においては、高加工率条件では初期時効条件によらず f_2 の割合が多くなっており、再結晶抑制効果に析出相サイズ依存性が強く現れたと考えることができる。

一方、再結晶時の析出相と母相の界面構造変化による再結晶抑制効果は、析出サイズに加えて冷間加工後に残存している整合析出物の体積分率 f_1 と界面 Γ 変化 $\Delta\sigma$ に依存している。Cu-Fe

合金においては、初期時効後の加工による析出物の非整合化の割合はFig. 3-20に示した透過電顕像からもわかるように小さく、しかも、その時効条件依存性は小さいと考えられるが、Cu-Fe合金の微細な初期時効相は、Fig. 3-26においても示したように、再結晶界面が通過した後も整合相として存在しており、微細な析出相においては界面 γ/α' 変化による再結晶抑制効果は小さく、再結晶によって界面 γ/α' 変化がおこる大きな整合析出相が存在する条件で最も再結晶界面移動を抑制する効果が大きいと考えられる。Cu-Ni-Si合金では、整合歪みの存在が析出相と母相の界面 γ/α' を大きくするため、再結晶過程で析出相が半整合状態から非整合状態に変化しても、整合歪みが解放され、それに基づく界面 γ/α' は減少し、総合的な界面 γ/α' 変化 $\Delta\sigma$ は非常に小さいか逆に負の値をとることも考えられる。その場合には、低温析出相による再結晶抑制効果は、高温で生成する粗大な非整合よりも小さくなる可能性がある。以上のことから、析出型合金の再結晶速度を決定する粒界移動度は、析出相/母相の界面構造の影響を大きく受け、整合歪み γ/α' と結晶構造的に決定される界面 γ/α' の大きさのバランスによって決定される。

また、初期状態が溶体化処理上がりである場合には、加工条件によらず、焼鈍過程で生成した析出相体積分率すべてが析出相界面構造に依存して f_1 となると考えられるため、再結晶抑制効果に対する析出相/母相の界面構造変化の影響が非常に大きくなる。しかしながら、Cu-Fe合金では、上述したように、再結晶界面が析出相を通過する際に界面構造変化が起こさず、界面 γ/α' 変化 $\Delta\sigma$ に起因した再結晶抑制効果がCu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金に比して小さいと考えられる。

3-2-8. 組織および析出状態の及ぼす強度特性への影響

初期状態の影響について見ると、各合金とも共通して、673K以下では80%加工率を除き、ほとんど再結晶を起こしていないことから、強度特性の変化は、回復による軟化と析出による強化が起こっているのに対し、673Kよりも高温では軟化は再結晶によるものが大きく、析出強化との競合により強度変化が起こっているものと考えられる。Fig. 3-31には、各合金において、7.2ks焼鈍処理を行った場合の再結晶分率と降伏強さの関係を示す。いずれの合金も再結晶分率が0に集中した領域と、再結晶分率の増加に伴い降伏強さが減少する再結晶分率と降伏強さに相関性が見られる領域とに分かれている。しかしながら、Cu-Fe合金、Cu-Cr合金においては、再結晶分率が0である領域よりも再結晶分率が0である領域が強度的に低い所に位置しているのに対して、Cu-Ni-Si合金は、再結晶分率が0である領域と再結晶分率が0よりも大きい領域が強度的に重なりあっている。この関係を再結晶域と未再結晶域の降伏強さと再結晶分率の関係で表すと式(3-11)のようになる。

$$\sigma = \sigma_{ur}(1-X) + \sigma_r \cdot X \quad (3-11)$$

ここで、 σ_{ur} 、 σ_r はそれぞれ未再結晶部および再結晶部の降伏強さであり、 X は再結晶分率である。

式(3-11)において、Cu-FeおよびCu-Cr合金では、 σ_{ur} の焼鈍条件による変化が小さいため初期組織状態の及ぼす強度特性変化への影響は小さく、強度特性が再結晶現象、つまり $(1-X)$ に非常に大きく依存していることが判る。それに対し、Cu-Ni-Si合金では、初期時効条件773Kで3.6ks処理した条件にて、再結晶分率に対する降伏強さ変化依存性が見られているため、再結晶化は強度特性へ大きな影響を及ぼしている反面、再結晶を起こしていない条件($X=0$)でも降伏強さに再結晶化した領域と同程度の幅がみられることより、 σ_{ur} の焼鈍条件による変化も非常に大きいと考えられる。

焼鈍過程における σ_{ur} の変化は加工率一定の条件では、析出強化量の変化に相当しており、整合歪みを伴う析出相による強化量 $\delta\sigma$ は以下の式で表される。

$$\delta\sigma \propto |\varepsilon|^{3/2} (f \cdot r)^{1/2} \quad (3-12)$$

式(3-12)によると、析出硬化の強度に対する寄与は、析出物が生成することによって生じる母相格子と析出物格子の整合歪み量 ε によって生じる歪み強化によるものと考えられ、析出相体積分率 f と析出物の整合歪み量によって決定される。

従って、Cu-Ni-Si系合金では、 Ni_3Si 化合物が主な強化相として析出し、析出相体積分率、整合歪み量および析出相の剛性率も大きいため、最も析出強化の寄与が高くなり、再結晶抑制効果の寄与が比較的小さいのに対して、 γ -Feが析出するCu-Fe系合金では、整合歪み量および析出物の剛性率が小さいため、加工硬化に比して析出硬化の寄与が小さい。従って、再結晶抑制硬化の寄与が最も大きい条件で最大の強度特性が得られると考えられる。ただし、Cu-Fe系合金においては973Kで生成した析出相も、整合状態にて生成し析出硬化に寄与していることを考慮しておく必要がある。析出強化の寄与と加工硬化の寄与が同じレベルであるCu-Cr系合金では、再結晶抑制効果が現れる773Kで時効処理を行うと、Cu-Fe系と同様に再結晶抑制効果と析出強化の両者の寄与を同時に得ることができる。

以上より、析出型銅合金の強度設計では、時効による最大析出強化量と再結晶抑制効果の高い高温域で時効処理を行った場合の析出強化量および加工硬化の寄与のバランスによって最適な焼鈍条件を決定する必要がある。析出相の整合歪みエネルギー γ が再結晶過程への影響が小さい場合には、加工硬化と時効硬化を最大限に生かした最適条件の選定が可能であるが、析出相の整合歪みエネルギー γ が再結晶駆動力として作用する場合には、再結晶の抑制効果と析出硬化のバランスが悪くな

るため、加工硬化よりもむしろ析出硬化に重点を置いた条件の最適化が必要となってくる。

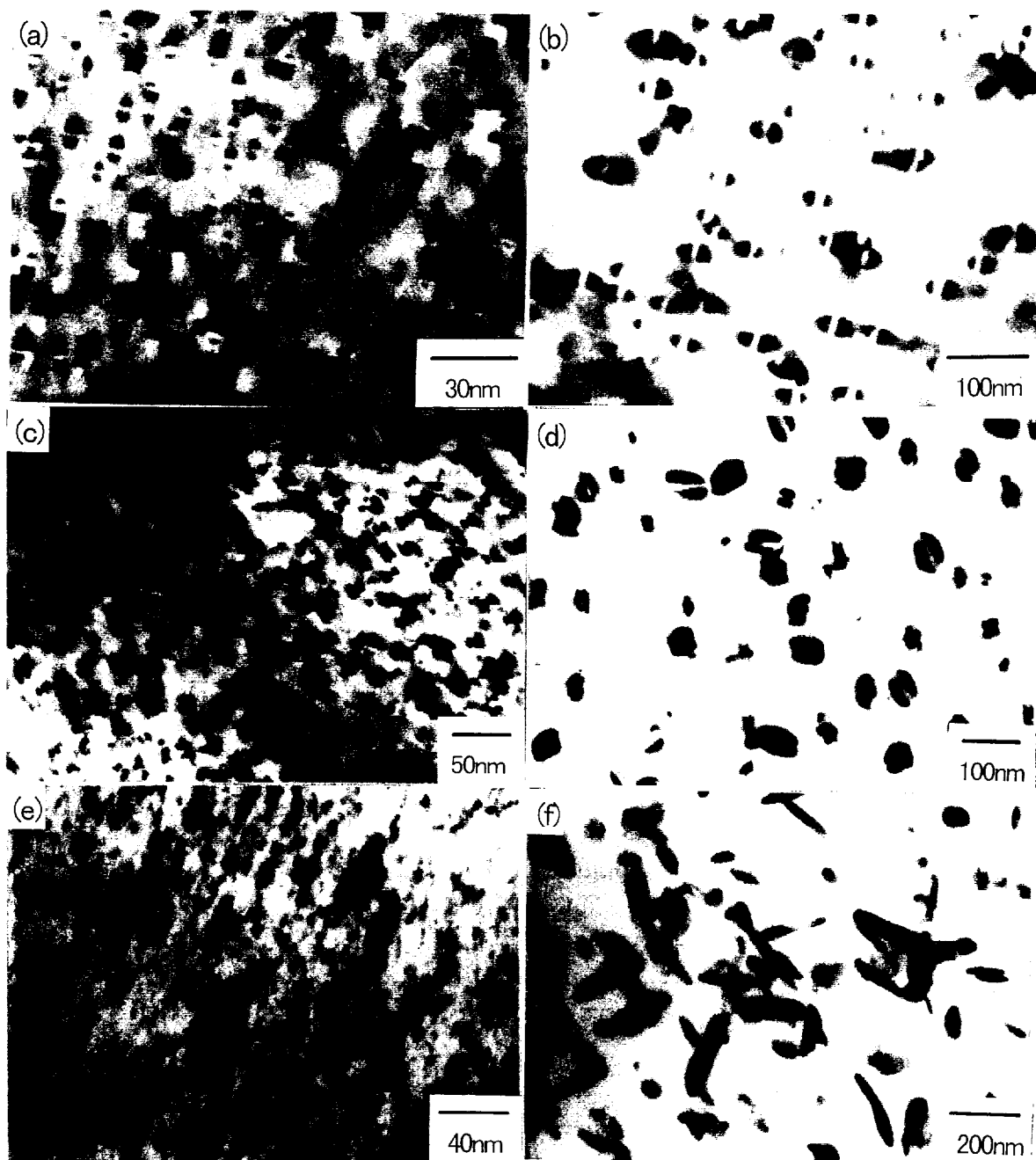


Fig.3-17 Transmission electron micrographs of pre-aged specimens.(a)pre-aged at 773K for 600s and (b)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Fe alloy,(c)pre-aged at 773K for 3.6ks and (d)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Cr alloy, (e)pre-aged at 773K for 3.6ks and (f)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Ni-Si alloy.

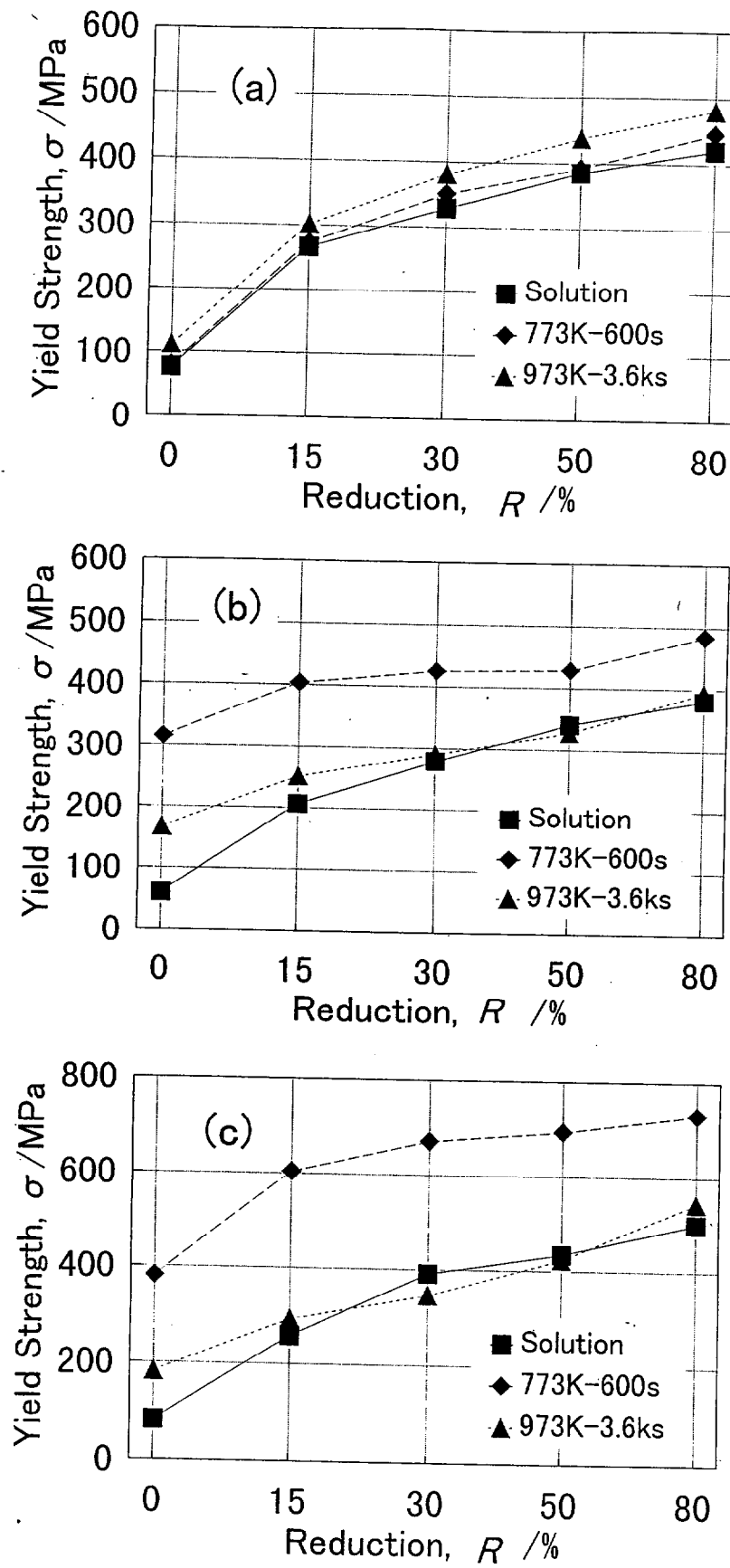


Fig.3-18 Changes of yield strength caused by cold rolling in (a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

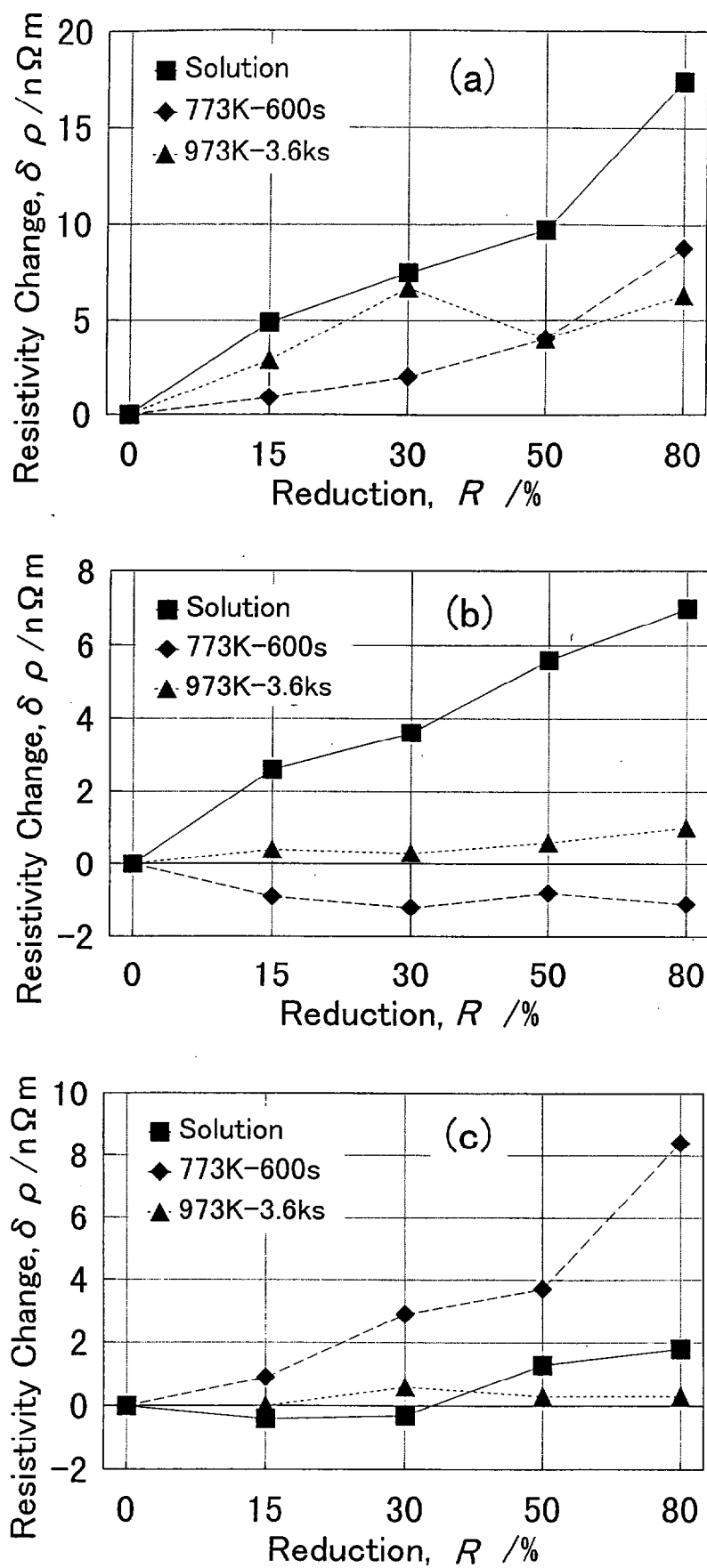


Fig.3-19 Changes of resistivity caused by cold rolling in (a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

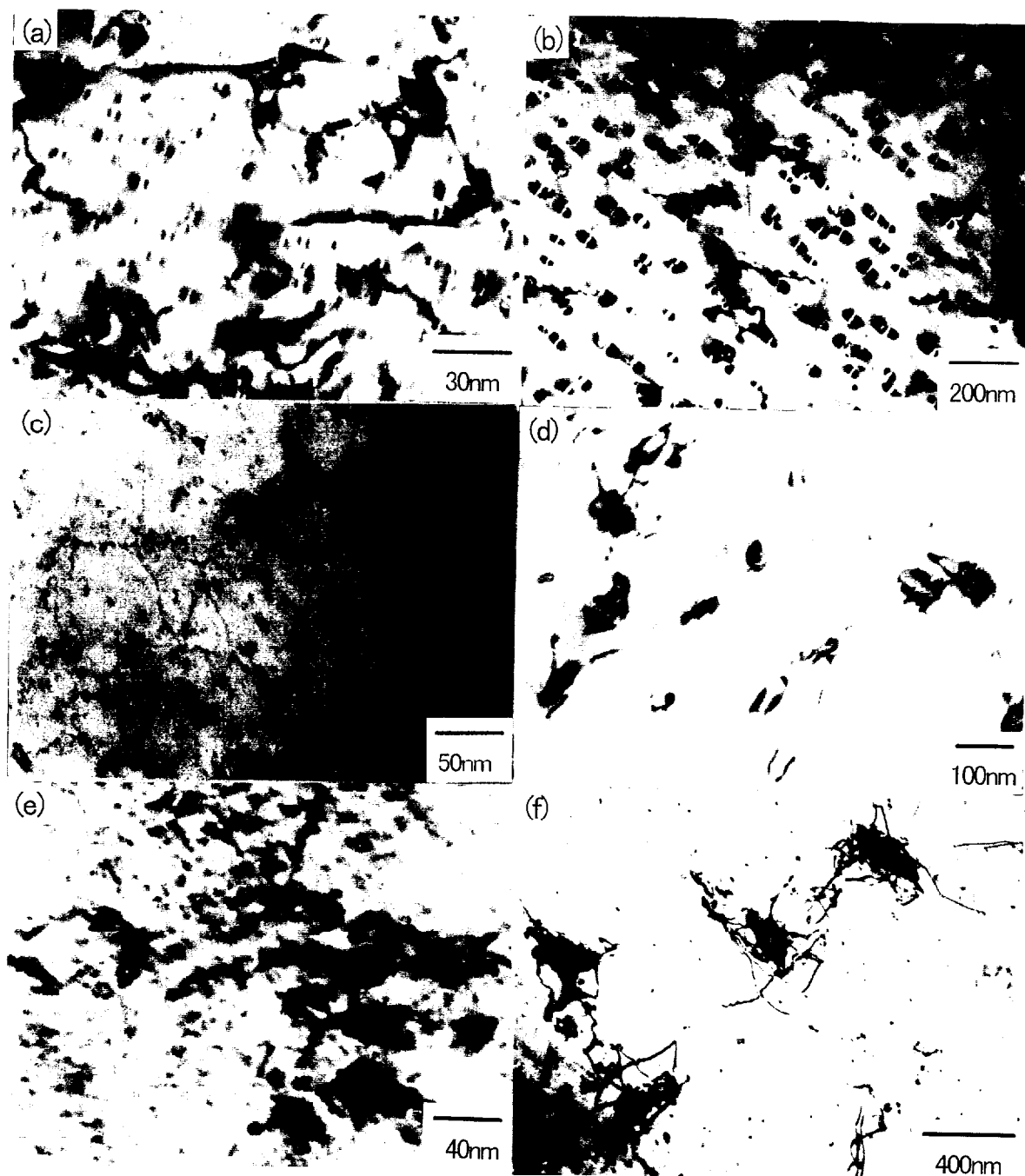


Fig.3-20 Transmission electron micrographs of specimens, cold rolled at 15% reduction after pre-aged. (a)pre-aged at 773K for 600s and (b)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Fe alloy, (c)pre-aged at 773K for 3.6ks and (d)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Cr alloy, (e)pre-aged at 773K for 3.6ks and (f)pre-aged at 973K for 3.6ks in Cu-Ni-Si alloy.

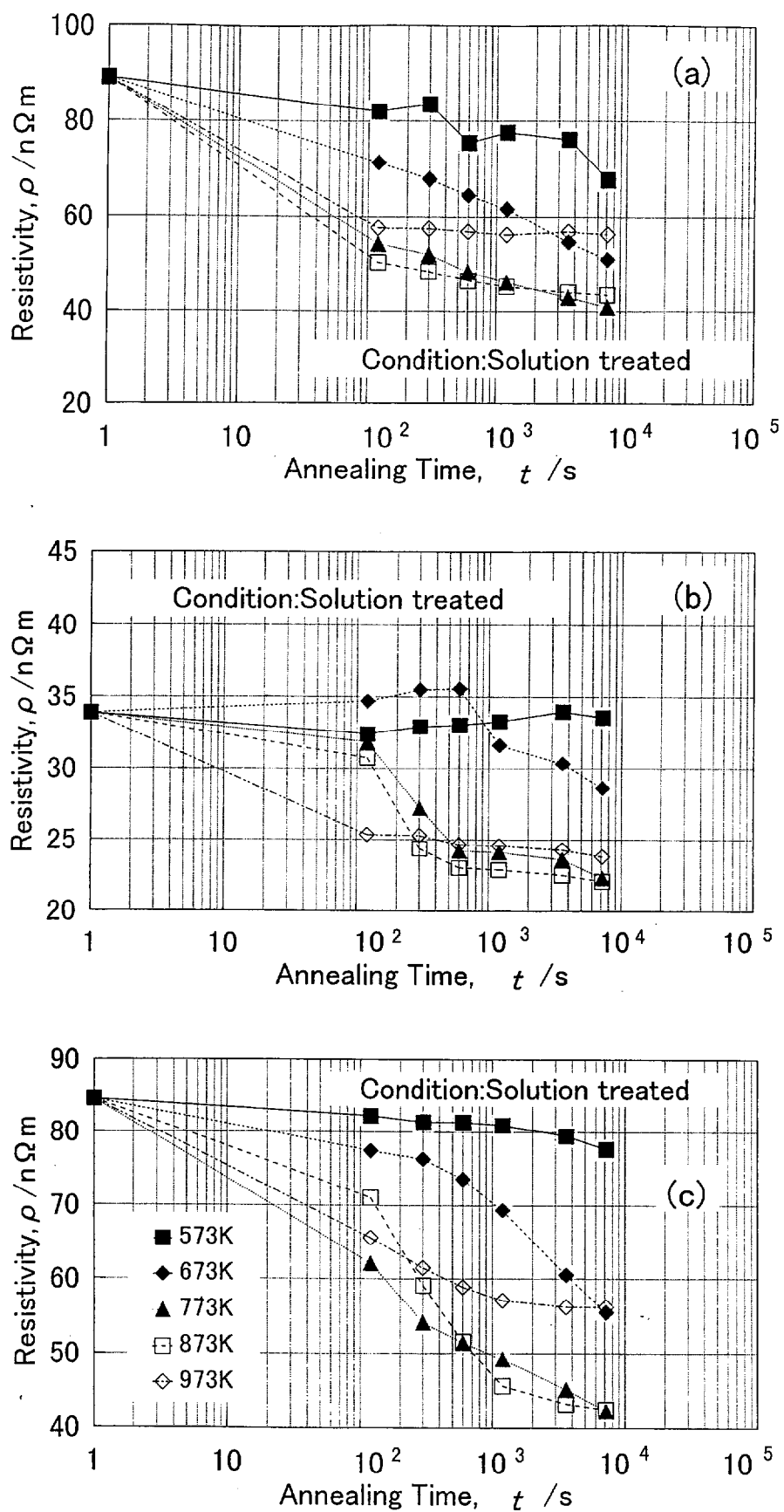


Fig.3-21 Resistivity changes after annealed at various temperature in (a)Cu-Fe alloy, (b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

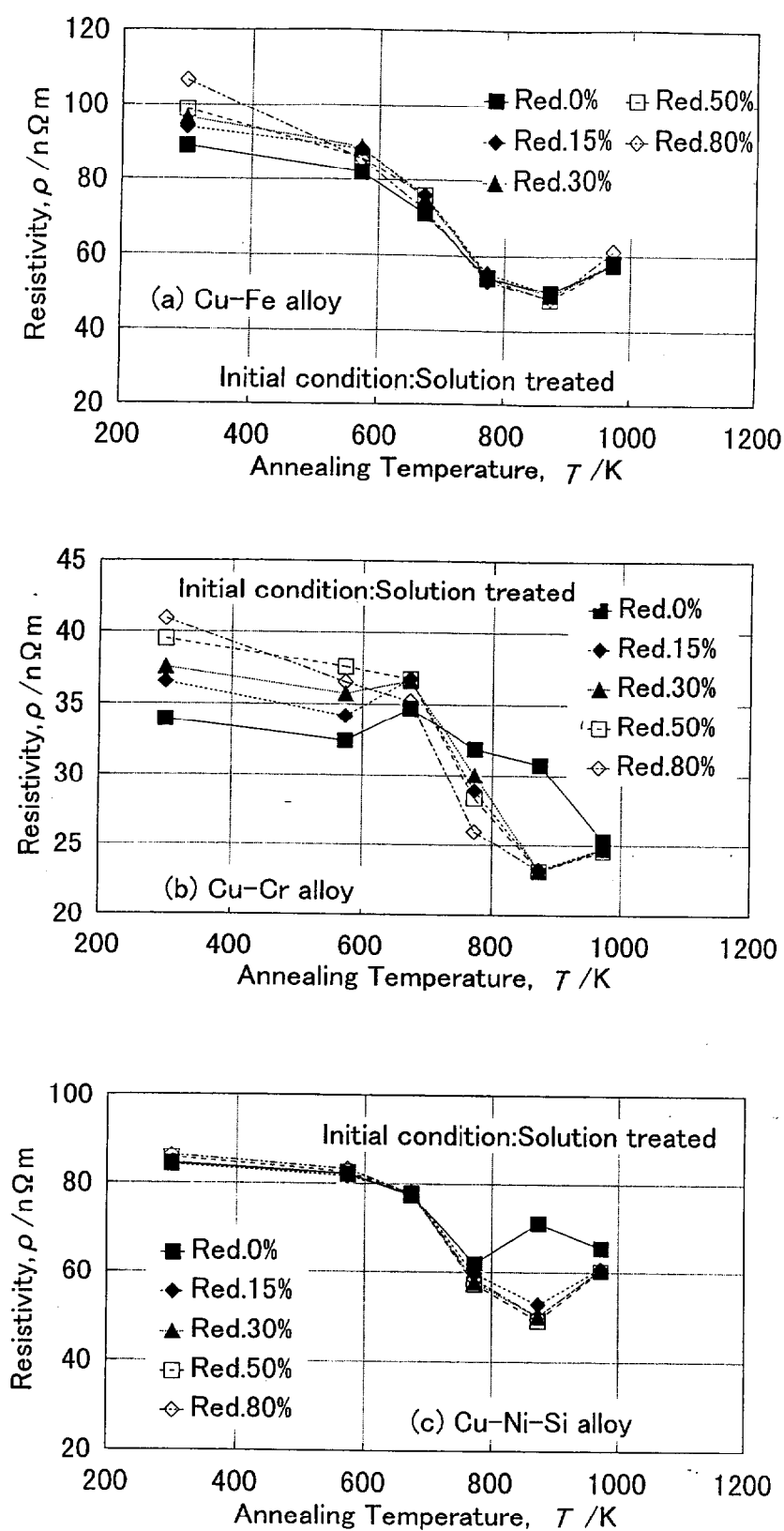


Fig.3-22 Resistivity changes after annealed at various temperature for 120s in (a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

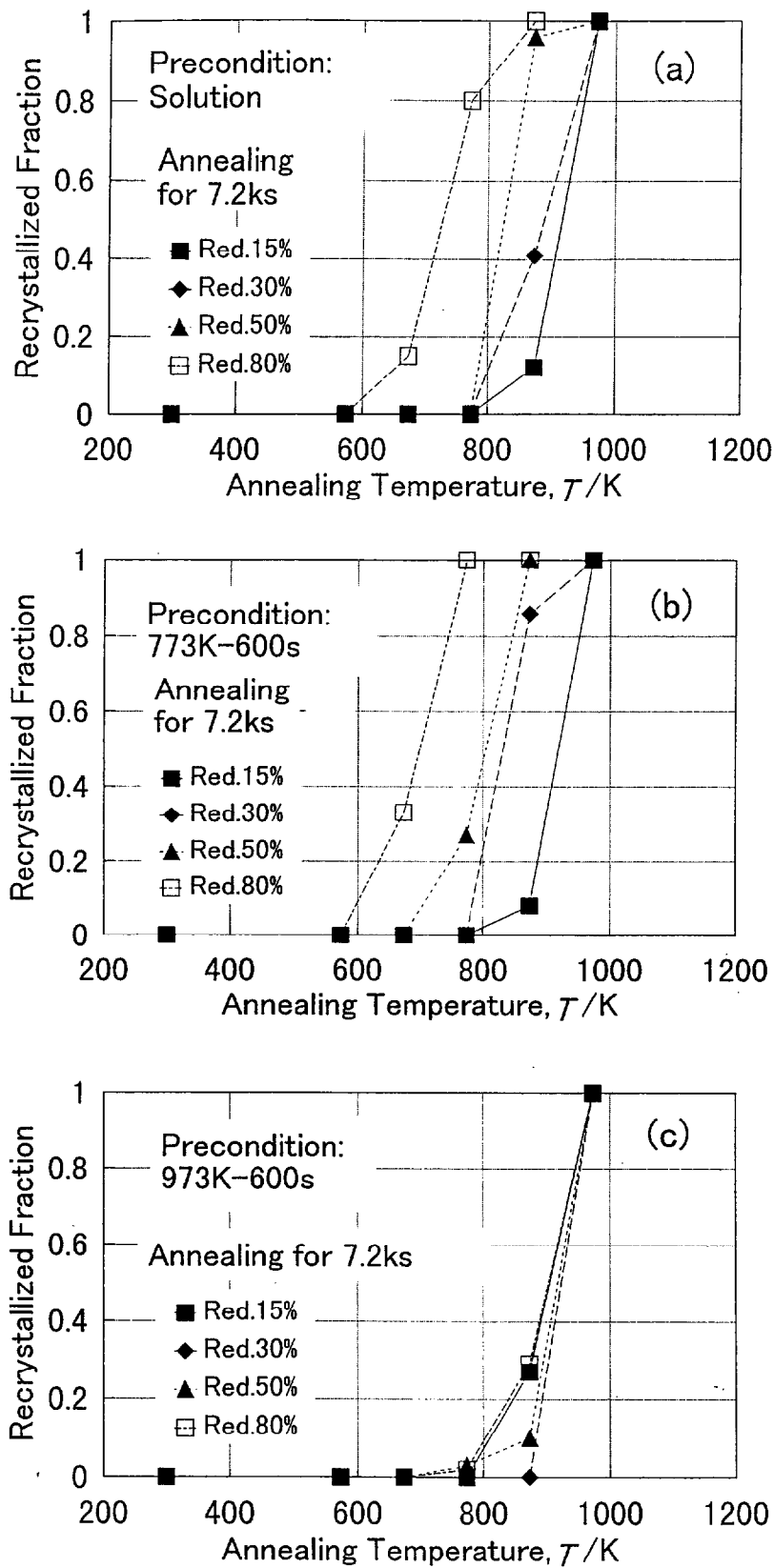


Fig.3-23 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2ks in Cu-Fe alloy which was (a)solution treated,(b)pre-aged at 773K for 600s and (c)pre-aged at 973K for 3.6ks before cold rolled at various reduction.

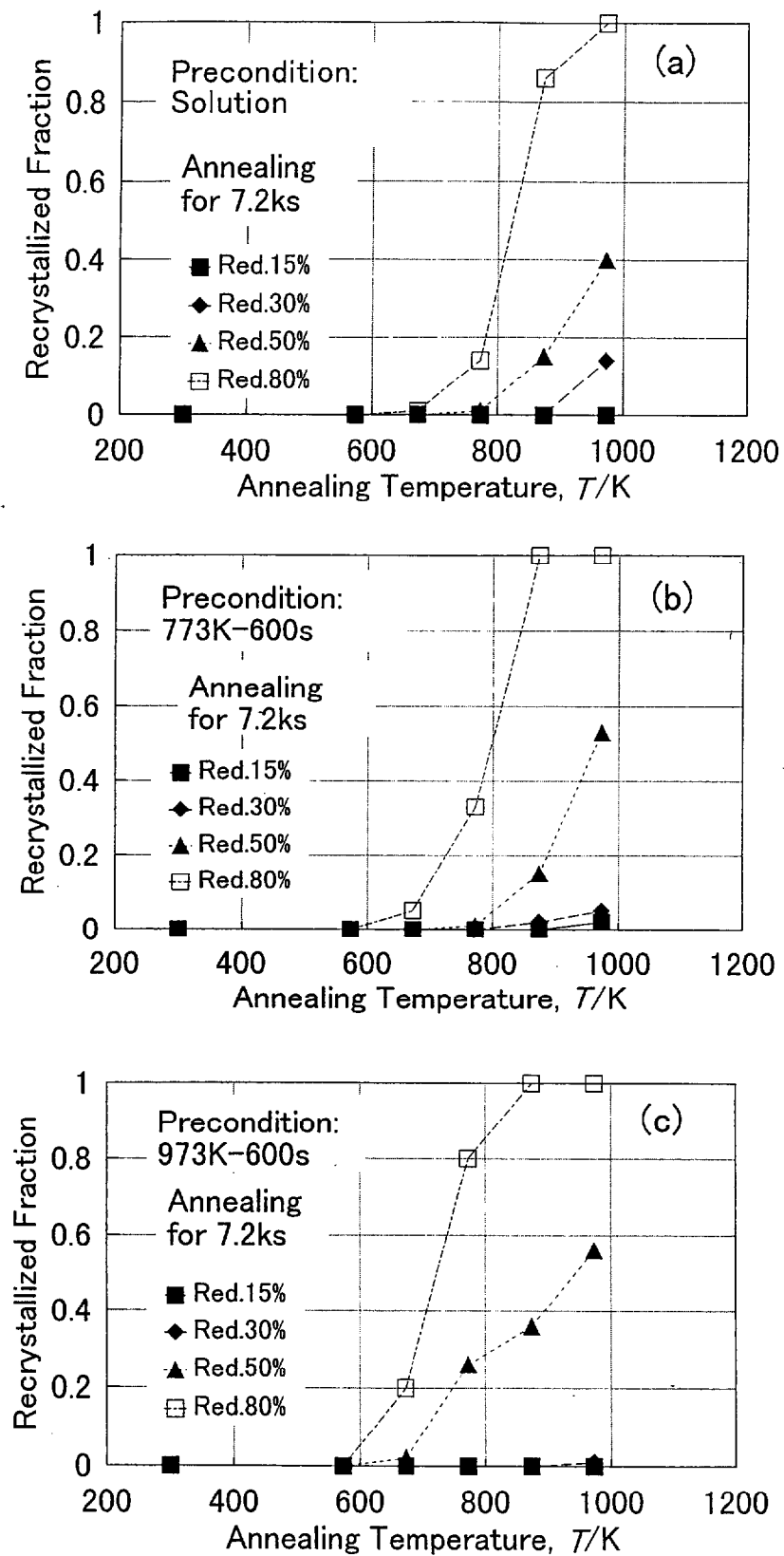


Fig.3-24 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2ks in Cu-Cr alloy which was (a)solution treated,(b)pre-aged at 773K for 600s and (c)pre-aged at 973K for 3.6ks before cold rolled at various reduction.

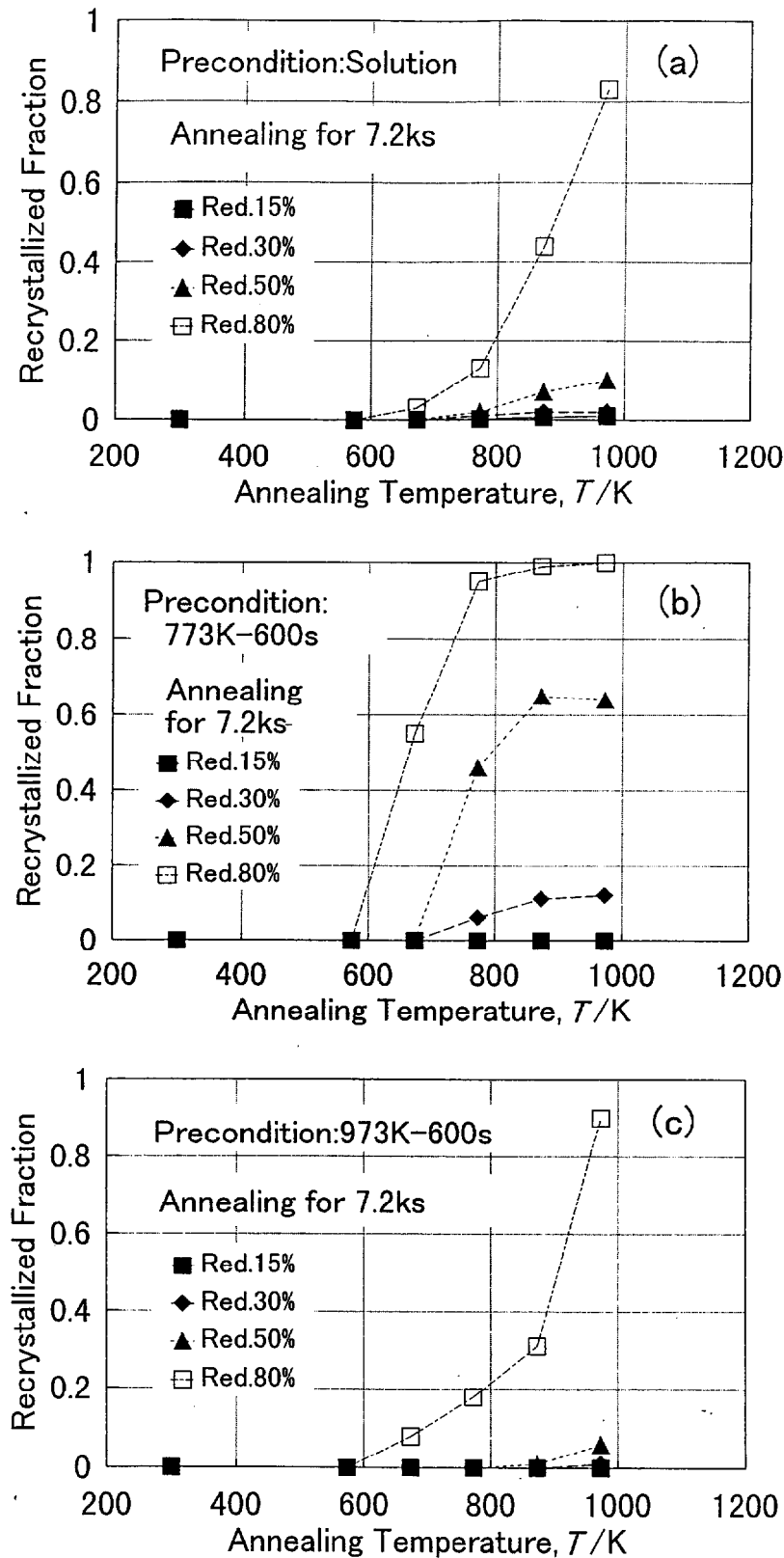


Fig.3-25 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2ks in Cu-Ni-Si alloy which was (a)solution treated,(b)pre-aged at 773K for 600s and (c)pre-aged at 973K for 3.6ks before cold rolled at various reduction.

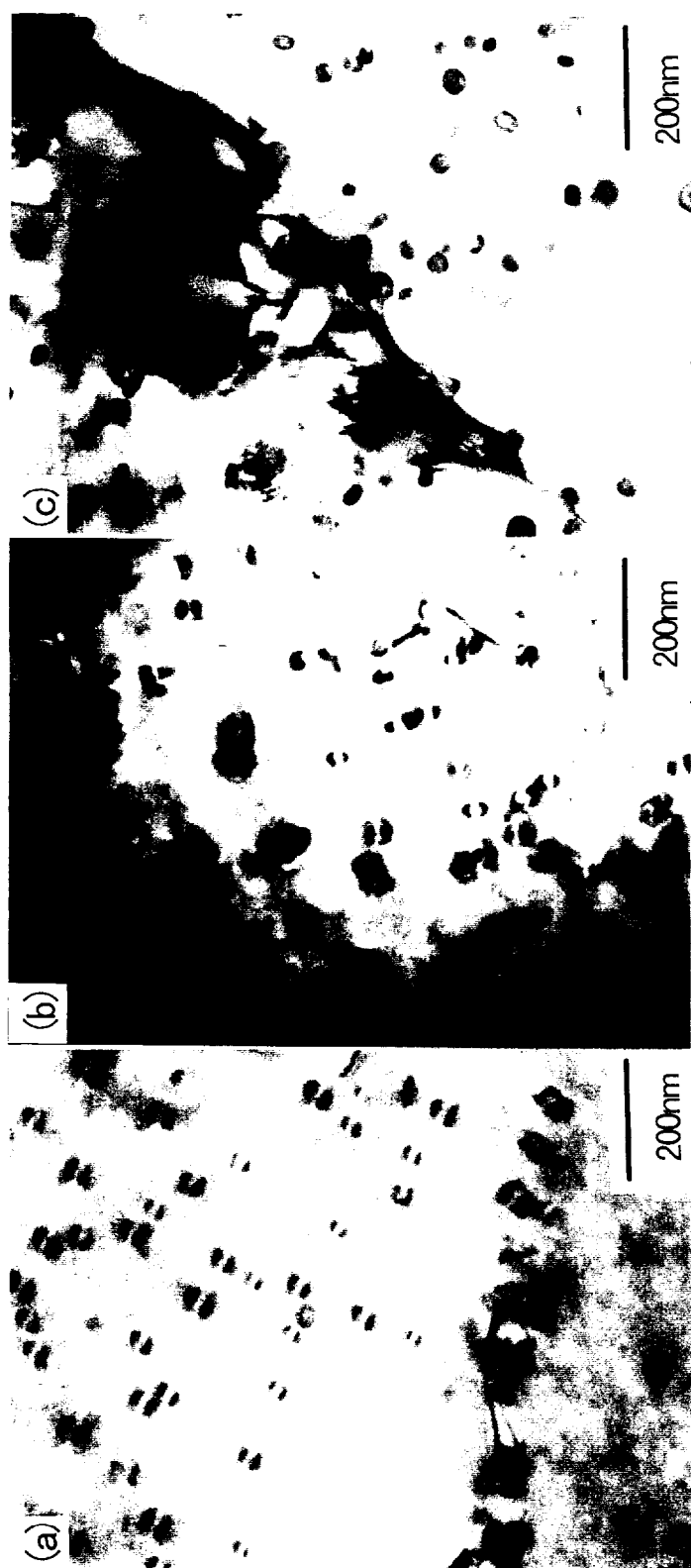


Fig.3-26 Transmission electron micrographs, cold rolled at 50% reduction and annealed at 973K for 7.2ks after pre-heat treatment in Cu-Fe alloy. The condition of pre-heat treatment are (a) as solution treated, (b) pre-aged at 773K for 3.6ks and (c) pre-aged at 973K for 3.6ks.

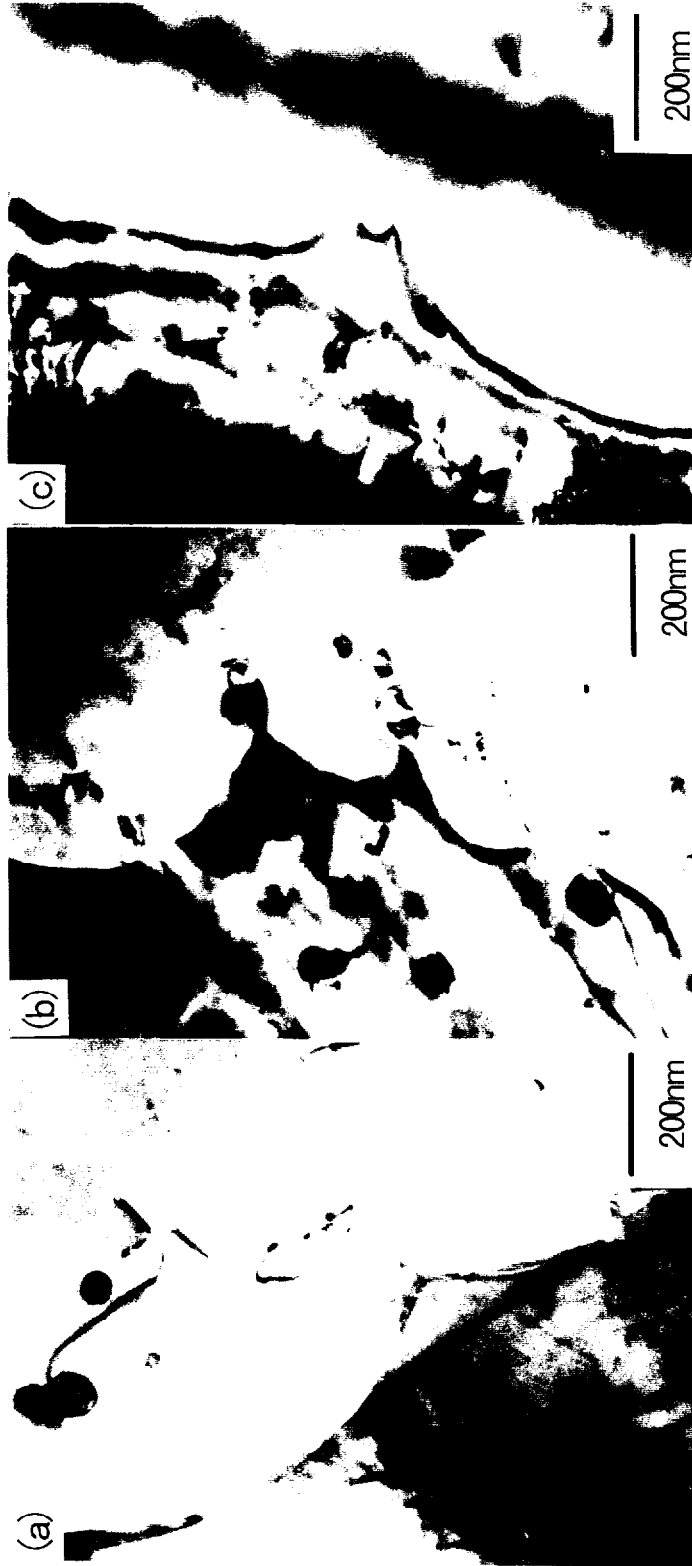


Fig.3-27 Transmission electron micrographs, cold rolled at 50% reduction and annealed at 973K for 7.2ks after pre-heat treatment in Cu-Cr alloy. The condition of pre-heat treatment are (a) as solution treated, (b) pre-aged at 773K for 3.6ks and (c) pre-aged at 973K for 3.6ks.

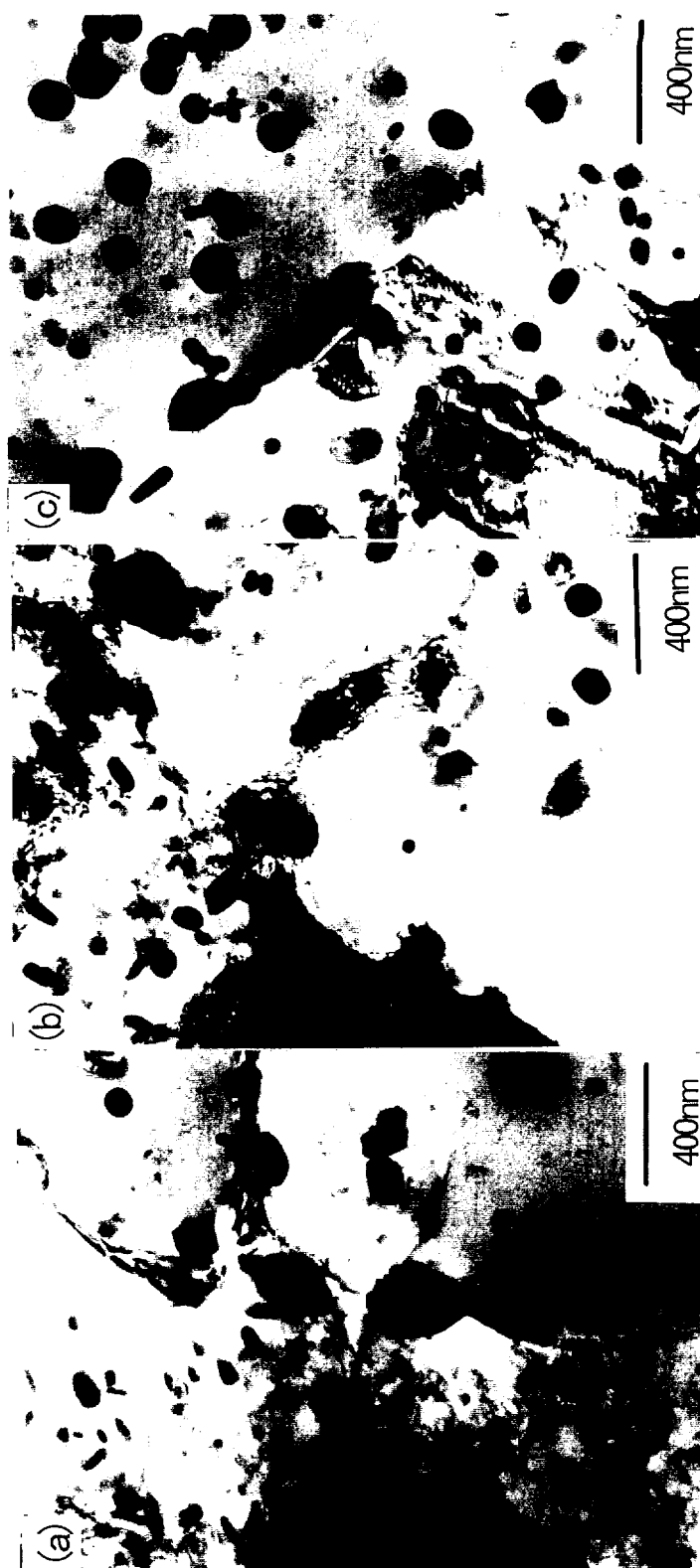


Fig.3-28 Transmission electron micrographs, cold rolled at 50% reduction and annealed at 973K for 7.2ks after pre-heat treatment in Cu-Ni-Si alloy. The condition of pre-heat treatment are (a) as solution treated, (b) pre-aged at 773K for 3.6ks and (c) pre-aged at 973K for 3.6ks.

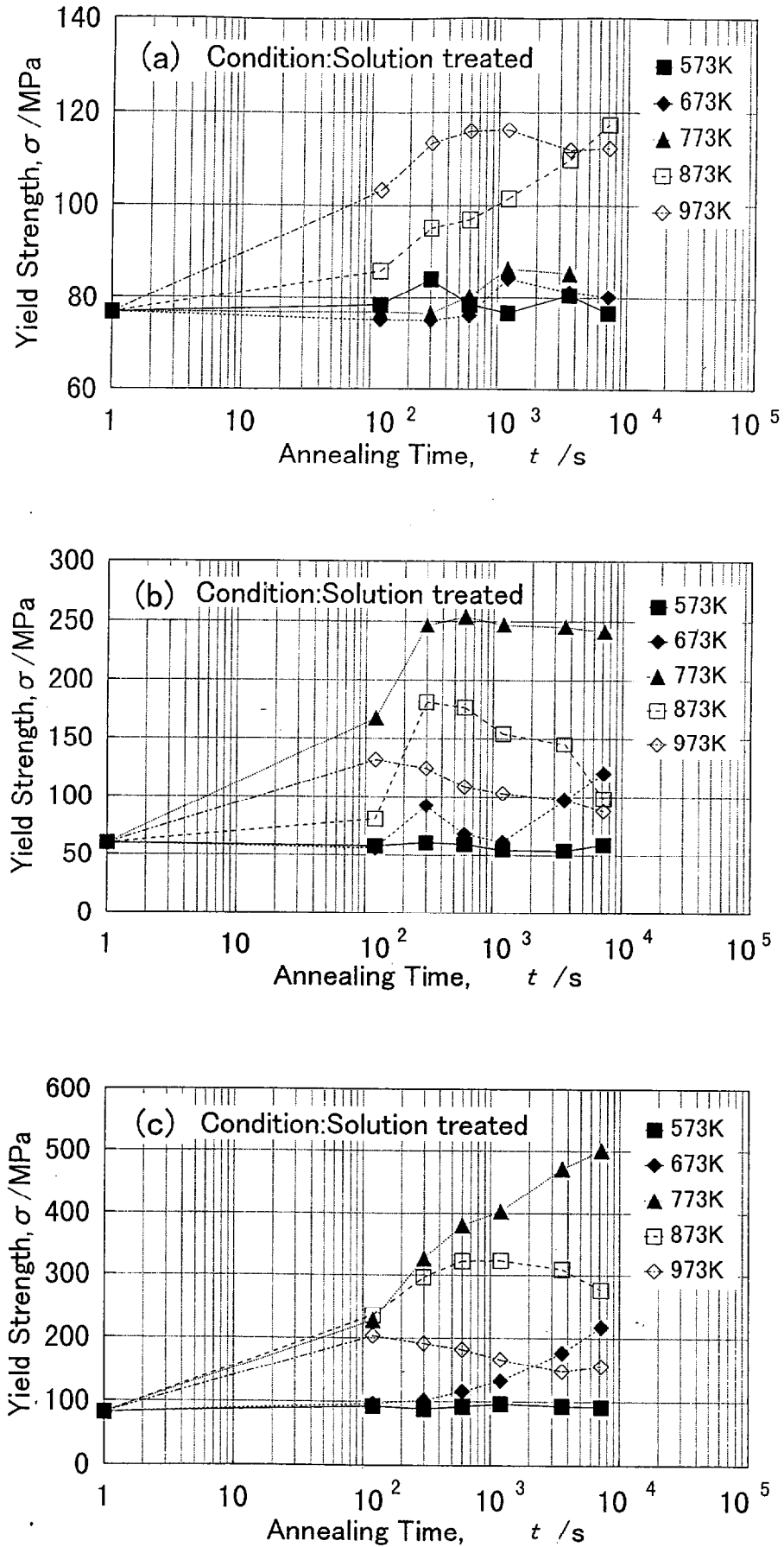


Fig.3-29 Yield strength changes after annealed at various temperature for (a)Cu-Fe alloy, (b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

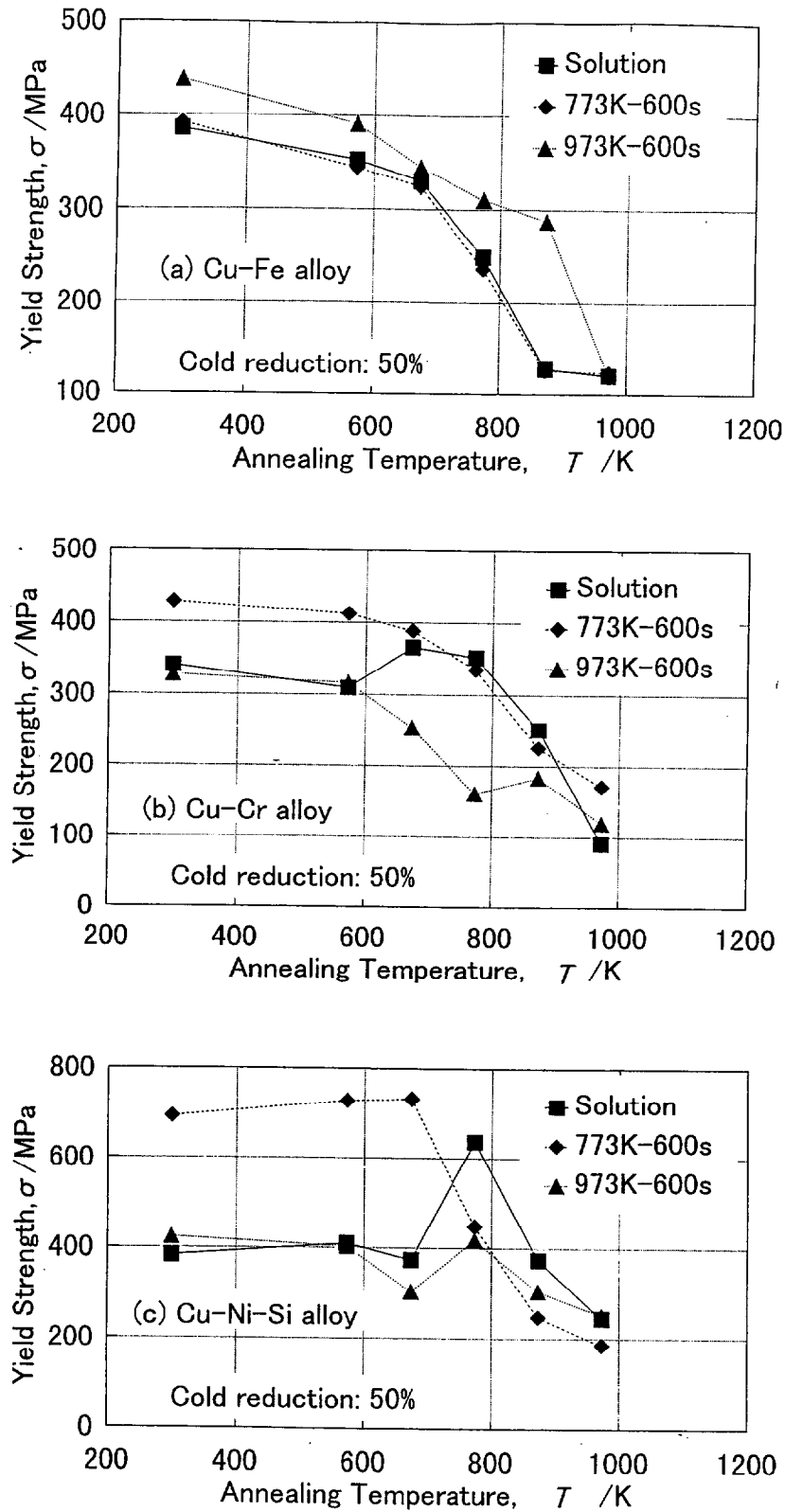


Fig.3-30 Effect of pre-heat treatment to yield strength after annealed at various temperature for 7.2ks in (a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy, and(c)Cu- Ni-Si alloy, which were solution treated before cold rolled at 50% reduction.

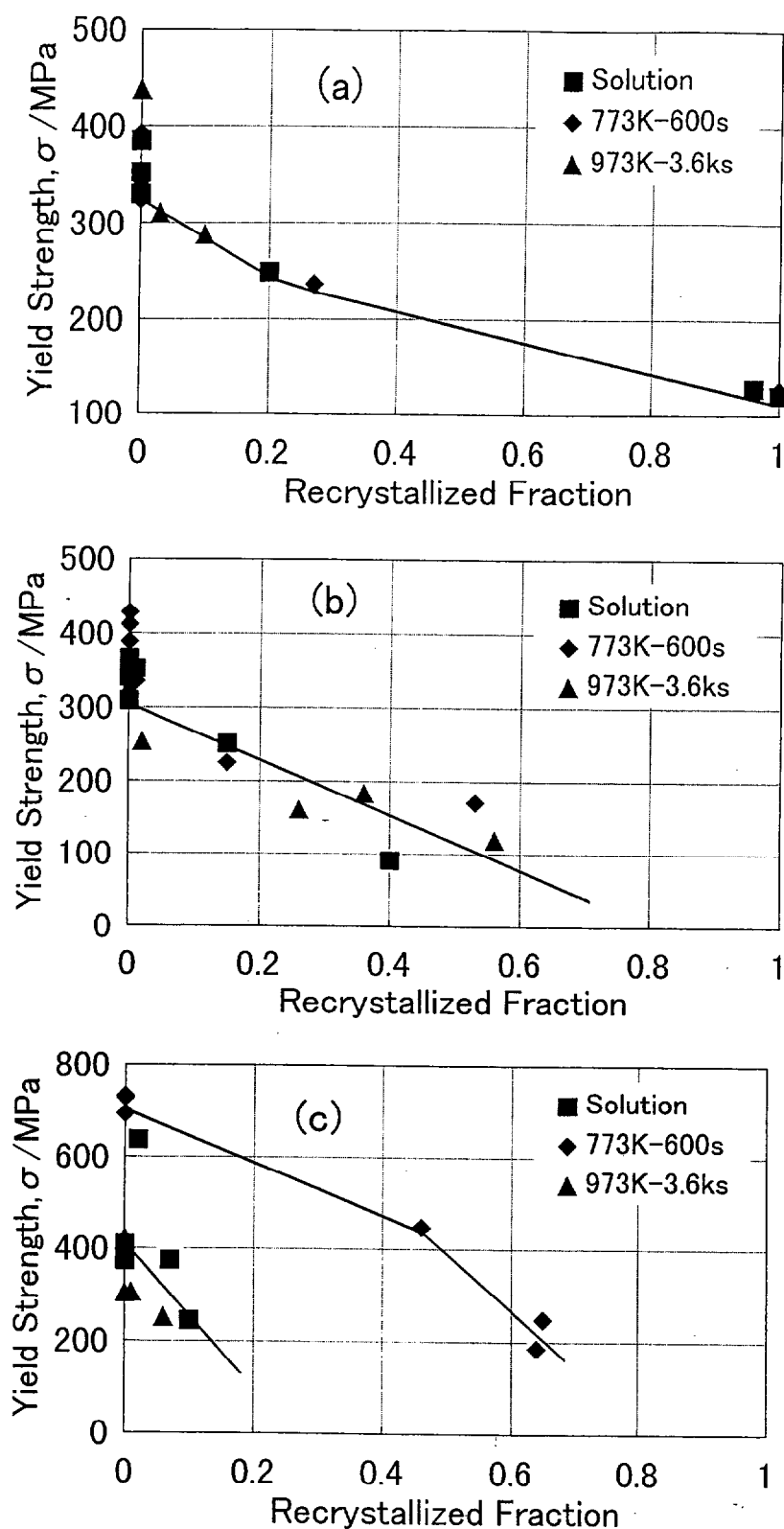


Fig.3-31 Relationship between recrystallized fraction and yield strength after annealed at various condition in(a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

4. 小括

4-1. 析出型銅合金の熱間圧延過程における析出挙動

実用Cu-Fe系合金を用いて、溶体化過程および析出過程を評価することによって、連続冷却履歴を伴う熱間加工過程における析出挙動を調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 微量なりんを含有するCu-1mass%Fe合金の溶体化温度は、Feの固溶される温度域においても微量のりんの添加によってFe₃Pが形成されるため、Cu-Fe 2元系合金よりも高温側に移行する。

(2) 溶体化処理後、時効温度に焼入れる手法を用いて析出挙動を調べた結果、析出相としては γ -FeとFe₃Pの2種類が存在し、析出初期段階においては γ -Feのみが析出し、析出後期段階においては γ -FeとFe₃Pの共存状態が確認された。

(3) 時効過程における析出硬化挙動として、析出初期段階と析出後期段階に2つのピークが観察された。硬さ、導電率変化および組織観察結果より初期段階は γ -Feの剪断機構による強化、析出後期は γ -FeとFe₃Pによる剪断とバリス機構による強化が起こっていると考えられる。

(4) 2段析出過程において、熱間加工を行った場合析出初期段階では γ -Feの析出の促進、析出後期段階ではFe₃Pの析出の促進効果を示す。加工率を再結晶が起こるまで高くすると、格子欠陥の消失とともに析出サイトの減少や拡散促進作用も消滅するため、逆に析出量は減少する。

4-2. 析出型銅合金の冷間圧延・焼鈍過程における組織変化

析出型銅合金系として時効処理の際に母相と整合な γ -Feを生成するCu-Fe系、高温では部分整合相、低温では整合相が析出するCu-Cr系、Ni₃Si等の化合物相が生成するCu-Ni-Si系合金において、冷間圧延および焼鈍処理を行った場合の組織および特性変化挙動を調べ、以下の結論が得られた。

(1) 冷間加工条件の及ぼす析出速度への影響の大きさは、析出速度を律速する過程と析出相/母相の整合歪み状態の両方に依存しており、Cu-Fe合金において小さく、Cu-Cr合金において顕著に現れた。

(2) 焼鈍過程における再結晶の起こり易さを合金系で比較すると、Cu-Fe合金が最も再結晶化しやすく、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金の順で再結晶化が起こり難くなる傾向が見られる。また、初期組織状態の再結晶挙動への影響は、合金系で傾向が異なり、Cu-Fe合金およびCu-Ni-Si合金では、973Kで時効した条件で、Cu-Cr合金では773Kで時効した条件で、焼鈍時の再結晶が最も抑制される。

(3) 焼鈍による強度特性変化は合金系によってその傾向が異なる。Cu-Fe合金では、焼鈍後の降伏強さは焼鈍前の加工硬化量に大きく依存しており、Cu-Cr合金およびCu-Ni-Si合金では、初期時

効条件への依存度が大きく、溶体化状態で時効したものでは明確な析出硬化を示すが、773および973Kで初期時効を行ったものでは、明確な時効硬化を示さなくなり、焼鈍前の降伏強さの影響が大きくなる。

(4) 析出型合金の再結晶速度を決定する粒界移動度は、析出相と母相との界面構造の影響を大きく受け、析出相分布状態に加えて、加工もしくは焼鈍時に変化する析出相と母相の化学的界面エネルギー $\gamma_{\text{析出相/母相}}$ および析出相と母相界面の整合歪み $\epsilon_{\text{析出相/母相}}$ の大きさによって決定されと考えられた。

- ・ (5) 析出型銅合金の強度設計を考える場合、時効による最大析出強化量と再結晶抑制効果の寄与のバランスによって最適な焼鈍条件が決定される。再結晶駆動力に対して析出相の整合歪み $\epsilon_{\text{析出相/母相}}$ の及ぼす影響が小さい場合には、加工硬化と時効硬化が重要となるが、析出相の整合歪み $\epsilon_{\text{析出相/母相}}$ が再結晶駆動力として大きく作用する場合には、析出硬化に重点を置くことが必要となる。

3 章文献

- (3-1) 小西芳吉, 樫淵徹, 榊原富貴: 日本金属学会誌, 7(1942), 95.
- (3-2) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 村上雄, 手塚裕康, 永田信: 伸銅技術研究会誌, 17(1978), 82.
- (3-3) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦: 日本金属学会誌, 59(1995), 502
- (3-4) 西川精一, 長田和雄, 小林繁美: 日本金属学会誌, 30(1966), 302.
- (3-5) 上城太一, 福富洋志, 荻野聡, 清水寿一: 日本金属学会誌, 51(1987), 569.
- (3-6) G. C. Weatherly, R. Homble, and D. Borland: Acta Met., 27(1979), 1815.
- (3-7) Corson: Rev. Met., 27(1930), 87.
- (3-8) 北風敬三, 伊藤武史, 橋爪公男, 久保菌健治: 伸銅技術研究会誌, 29(1990), 208.
- (3-9) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦: 日本金属学会誌, 62(1998), 301
- (3-10) M. Hansen: Constitution of binary alloys, 2nd edition (McGRAW-HILL book comp.), (1958), 580
- (3-11) L. M. Brawn, R. K. Ham: Strengthening Methods in Crystals, Appl. Sci., London, (1971)
, 9
- (3-12) V. Gerold, H. Haberkorn: Phys. Status Solidi, 16(1966), 675
- (3-13) P. Guyot: Phil. Mag., 24(1971), 987
- (3-14) 西畑: 硬さ試験法とその応用, (1967), 286
- (3-15) H. B. Aaron et. al.: J. Appl. Phys., 41(1970), 4404
- (3-16) J. W. Martin and R. D. Doherty: Stability of Microstructure in Metallic Systems (Cambridge Univ. Press), 1976
- (3-17) J. W. Cahn: Acta Met. 9(1961), 795
- (3-18) A. F. Ashby, J. Harper and J. Lewis: Trans. AIME, 245(1969), 413
- (3-19) I. S. Servi, D. Turnbull, Acta Met. 14(1966), 161
- (3-20) J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys, 34(1963), 117

4章 析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織の予測モデル

1. はじめに

析出型銅合金は、通常、熱間圧延と冷間圧延、焼鈍の繰り返しにより製造される場合が多く、組織および特性的にも変化がもたらされる。

従って、合金製造における工程設計を行うためには、それぞれの工程における現象制御を行う必要があるが、材料は熱間圧延工程において連続冷却過程にて加工が施される複雑な履歴を受け、さらに、冷間圧延、時効もしくは焼鈍工程においては、析出および組織変化を同時に起こすため、工程中におこる現象を解析、制御することが難しく、これらの現象を制御するために、従来は多くの実験が必要とされてきた。

そこで、4章では製造プロセスにおける析出現象ならびに組織変化をモデル化し、その予測に対して計算的手法を用いることにより、多くの時間が必要となる実験的手法を最小限にとどめた工程設計手法を確立することを目的としている。具体的には、先述したように製造プロセスにおいて材料の特性に大きな影響を及ぼす熱間圧延過程および冷間圧延・焼鈍過程における析出現象および組織変化を予測するモデルの検討と妥当性の評価を行った結果について述べる。

熱間圧延過程において生成した析出物は粗大であるため、冷間圧延・焼鈍過程における析出強化に直接的に寄与しないと考えられる。従って、熱間圧延工程における予測モデルとしては、熱間圧延時の析出を抑制するための条件と熱間圧延条件に応じた析出状態もしくは、冷間圧延・焼鈍工程において析出硬化に寄与する溶質固溶量の予測が必要と考えられるため、熱間加工の加工歪みの影響を考慮し、等温時効データより加算的手法を用いて析出量を予測する手段についての検討結果と妥当性について示した。

冷間圧延、焼鈍過程における析出、組織予測には、合金最終特性と直接的に結びつく詳細な組織データが必要となるため、析出の核生成挙動および成長挙動、さらに再結晶挙動をモデル化することによって、シミュレーション手法について検討し、実験結果と比較したため、その結果についてまとめた。

2. 熱間圧延工程における析出量予測モデル

2-1. 計算に用いたモデルおよび評価方法

2-1-1. 計算モデル

熱間圧延過程においては、連続的に温度が低下していくため、非等温過程での析出現象として評価する必要がある。非等温過程における析出量の計算には、通常、加算的手法が用いられる。この方法は、温度プロファイルを等温保持過程、焼入れ過程からなる小さなステップに分解し、各等温ステップ毎に析出の進行量 Δf_k を計算し、それらの総和をとることによって析出量 f を計算する方法である。その過程を模式的に示したものがFig. 4-1である。一方、等温過程における析出の進行は、Kologorov⁽⁴⁻¹⁾、JohnsonおよびMehl⁽⁴⁻²⁾、Avrami⁽⁴⁻³⁾による速度式(JMAの式)によって、析出分率 f と時間 t との関数として表される。

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-1)$$

ここで、 f は $(C_0 - C)/(C_0 - C_2)$ で表され、 k は速度定数、 n は反応機構指数、 C_0 、 C 、 C_2 は、それぞれ、合金組成、時間 t における固溶量、固溶限組成を示している。しかしながら、式(4-1)を用いて、加算的手法により計算を進める場合には、いくつかの問題点が存在する。

まず、温度変化により析出成分の固溶限 C_2 が変化する場合(たとえば T_1 から T_2 など)、次の計算ステップへの温度を変化させた段階で析出分率 f を計算すると、析出量が変わっていないにもかかわらず析出分率 f が異なる値となり、加算ができなくなる点であり、連続冷却過程における相変態分率の計算でも同じような問題が指摘されている⁽⁴⁻⁴⁾。計算ステップの温度を変化させても不変であるのは、析出量であることから、析出分率 f を $C_0 - C$ で表される析出量に換算して加算する必要がある。実際の計算では、析出量は比抵抗の変化量より求めるため、ステップ間で温度変化させた時の比抵抗値が等しいという条件で結ばれる。それに従い、式(4-2)を用いて温度変化前の析出分率 f_{T_1} から温度変化後の f_{T_1}' への換算を行う。

$$f_{T_1}' = \rho_e(T_2) / \rho_e(T_1) \cdot f_{T_1} \quad (4-2)$$

ここで、 $\rho_e(T_1)$ 、 $\rho_e(T_2)$ はそれぞれ、 T_1 温度、 T_2 温度における平衡組成における比抵抗値である。

また、温度変化させた後、その温度で析出進行過程を計算するには、さらに、経過時間 t_i' の補正も必要となる。

$$t_i' = \{\ln(1/(1-f_{T_1}))/k(T_2)\} \quad (4-3)$$

実際の計算では、補正した経過時間に時間を加算していくことを繰り返すことになる。

次の問題点は、式(4-1)のままでは、熱間加工によって導入される転位が析出現象に及ぼす影響などを考慮に入れることができない点であり、Cahn⁽⁴⁻³⁾の示した速度式などを用いて影響を考慮する必要がある。

$$f=1-\exp(-\int I(\tau)V(t, \tau)d\tau) \quad (4-4)$$

ここで、 I は核生成速度関数、 V は析出相体積である。式(4-4)の中で、加工によって導入された転位が影響を及ぼすのは、おもに析出相の核生成挙動であると考えられる。核生成速度 I を式(4-3)によって表したとすると

$$I=N \cdot a \cdot \exp(-A/kT) \cdot \exp(-\Delta G/kT) \quad (4-5)$$

ここで N は核生成サイト数、 ΔG は安定核生成の I_{het}^* である。⁽⁴⁻⁶⁾

転位上に核生成する場合の不均質核生成速度 I_{het} の速度式は均質核生成速度 I_{hom} の比較によって式(4-6)で表すことができる。^{(4-6), (4-7)}

$$I_{het}=I_{hom} \cdot \rho/10^{19} \cdot \exp(-(\Delta G_{het}-\Delta G_{hom})/kT) \quad (4-6)$$

ここで、 ΔG_{hom} と ΔG_{het} はそれぞれ均質、不均質核生成 I_{het}^* 、 b は $\bar{h}$ -ガスベクトル、 ρ は転位密度、 μ は剛性率、 r_c は析出相の臨界半径、それぞれの核生成 I_{het}^* の差 $\Delta G_{het}-\Delta G_{hom}$ は $-\mu b^2 \rho/2 \cdot (4/3 \pi r_c^3)$ で表される。

転位上に優先的に析出がおこると考えた場合、均質核生成過程における析出の進行が式(4-4)で表されると考えると、不均質析出過程は式(4-7)のようになる。

$$f=1-\exp(-\int g(\rho, T)I(\tau)V(t, \tau)d\tau) \\ g(\rho, T)=1+\rho/10^{19} \cdot \exp(\mu b^2 \rho/2 \cdot (4/3 \pi r_c^3)) \quad (4-7)$$

各計算ステップにおいて $g(\rho, T)$ が変化が小さく、平均値の定理が適応できるとすれば、均質析出過程および不均質析出過程は、式(4-8)で表すことができる。

$$f=1-\exp(-k \cdot g(\rho, T)t^n) \quad (4-8)$$

ここで、 $g(\rho, T)$ は均一核生成過程には1とし、不均一核生成過程では、転位に優先して析出する場合の寄与を加え、 $1+\rho/10^{19} \cdot \exp(\mu b^2 \rho/2 \cdot (4/3 \pi r_c^3))$ とする。このことは $g(\rho, T)$ の関数の大きさに依存して析出が促進されることを表している。 $g(\rho, T)$ は転位密度と温度に依存した関数であり、転位密度の変化に対する $g(\rho, T)$ の変化の計算例をFig. 4-2に示す。

2-1-2. 計算プロセス

熱間圧延過程における実際の計算は以下のような過程をとる。

1) 等温時効過程における比抵抗・導電率変化を式(4-9)、

$$f = (\rho_0 - \rho) / (\rho_0 - \rho_e) \quad (4-9)$$

によって、析出分率を求めた後、各温度においてJMAの式を用いてパラメータ n および k を求める。ここで、 ρ_0 、 ρ 、 ρ_e はそれぞれ、溶体化処理材の比抵抗値、時間 t における比抵抗値、平衡状態における比抵抗値である。

2) 熱間圧延温度履歴の関数化をおこなう。

$$T = h(t) \quad (4-10)$$

3) 経過時間に対する温度 $T_1 = h(t_{R1})$ を計算する。

$$t_1 = \Delta t, t_{R1} = \Delta t$$

ここで、 t_{R1} は T_1 での経過時間、 t_1 は T_1 での計算時間である。

4) JMAの式により、析出分率 f_{T1} を計算する。

$$T = T_1, f_{T1} = 1 - \exp(-k(T_1) \cdot g(\rho, T) \cdot t_1^n) \quad (4-11)$$

ここで、 T_1 は析出駆動力が生じる最初の計算ステップ温度である。

5) $T = T_1$ で比抵抗値 ρ_{T1} (室温)を計算する。

$$\rho_{T1} = \rho_e(T_1) - f_{T1} \cdot (\rho_0 - \rho_e(T_1)) \quad (4-12)$$

6) 経過時間に対する熱延温度 $T_2 = h(t_{R2})$ を計算する。

$$t_{R2} = \Delta t * 2$$

ここで、 t_{R2} は T_1 温度に達する経過時間である。

7) $T = T_1$ での析出分率を $T = T_2$ での析出分率に換算する。

$$f_{T1}' = \rho_e(T_2) / \rho_e(T_1) * f_{T1} \quad (4-13)$$

8) $T = T_1$ における経過時間の $T = T_2$ での析出分率への換算

$$t_1' = \{\ln(1/(1-f_{T1}')) / k(T_2)\}^{(1/n)} \quad (4-14)$$

9) 4) ~ 9)を熱延終了温度 T_1 になるまで繰り返す。

10) 各ステップの温度 T_n 、析出 f_{Tn} 、比抵抗 ρ_{Tn} (導電率 $1.7241/\rho_{Tn}$)、経過時間 t_{Rn} が計算される。

2-1-3. 供試材および実験方法

(1) 供試材

試料としては、Cu-Fe合金、Cu-Cr-Sn合金、Cu-Ni-Si合金の鋳塊を用いた。等温時効に用いる試料は $20 \times 20 \times 10$ mmに、連続冷却実験に用いる試料は $2 \times 2 \times 60$ mmに加工し実験に供した。各合金の組

成をTable 4-1に示す。

(2) 等温時効実験

等温時効は、1223～1273Kにて1～3h加熱処理を行った後、各種温度条件に保持したアルミニウム中に装入し、所定時間時効したものを氷水中に焼入れた。

時効をおこなった試料においては、導電率を測定し、比抵抗に換算した後、式(4-9)を用いて析出分率を求め、JMAの式(4-1)によって解析し、Avramiプロットすることにより、反応速度定数 k および反応機構指数 n を求めた。

(3) 連続冷却過程における析出量解析

連続冷却過程における析出量変化は、比抵抗変化によって把握するため、真空加熱炉によって、溶体化温度まで加熱した後、各種冷却速度で冷却する過程における比抵抗値を4端子法を用いて測定し、室温における導電率に換算することによって、計算結果と対応できるようにした。高温 T の比抵抗値 ρ_r を室温 T_r の比抵抗値 ρ_i に換算するためには、析出相が固溶した高温状態における比抵抗温度変化率 $d\rho_h/dT$ 、室温切辺 a と析出が十分に進行した室温近くの比抵抗温度変化率 $d\rho_i/dT$ 、室温切辺 b の値を用いて表した式(4-15)を用いて計算する。

$$\rho_r = (d\rho_i/dT \cdot T_r + b) + \{ \rho_r - (d\rho_i/dT \cdot T) \} f(T_r) / f(T)$$

$$f(T) = (d\rho_h/dT - d\rho_i/dT) \cdot T + (a - b) \quad (4-15)$$

(4) 熱間圧延材の析出、組織状態の評価方法

実際の熱間圧延材において、組織の再結晶状態を調べるために、光学顕微鏡により観察を行い、母相中への転位の導入状況および析出相の分布状況を調べるために、薄膜化し透過電子顕微鏡により観察を行った。また、熱間圧延材の析出量の評価としては、析出量の予測計算が可能となるように赤外線温度計により温度履歴を測定した後、圧延上がり材の導電率を測定した。

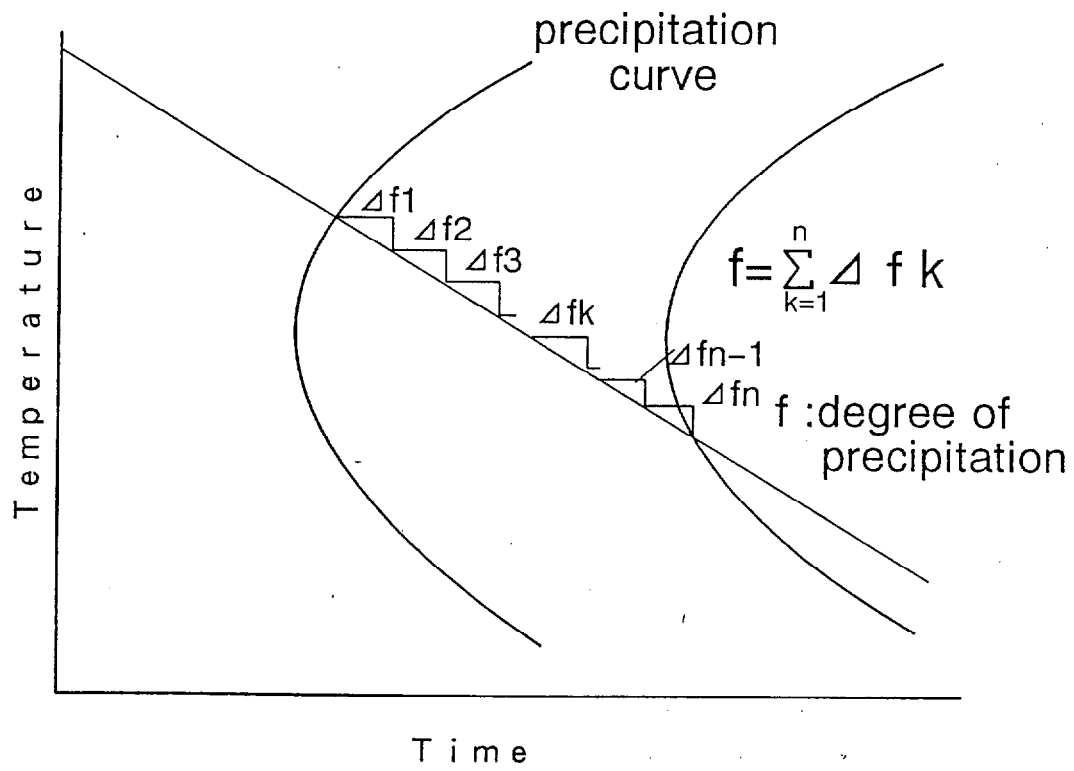


Fig.4-1 Calculating process of degree of precipitation with using adding method during non-isothermal process.

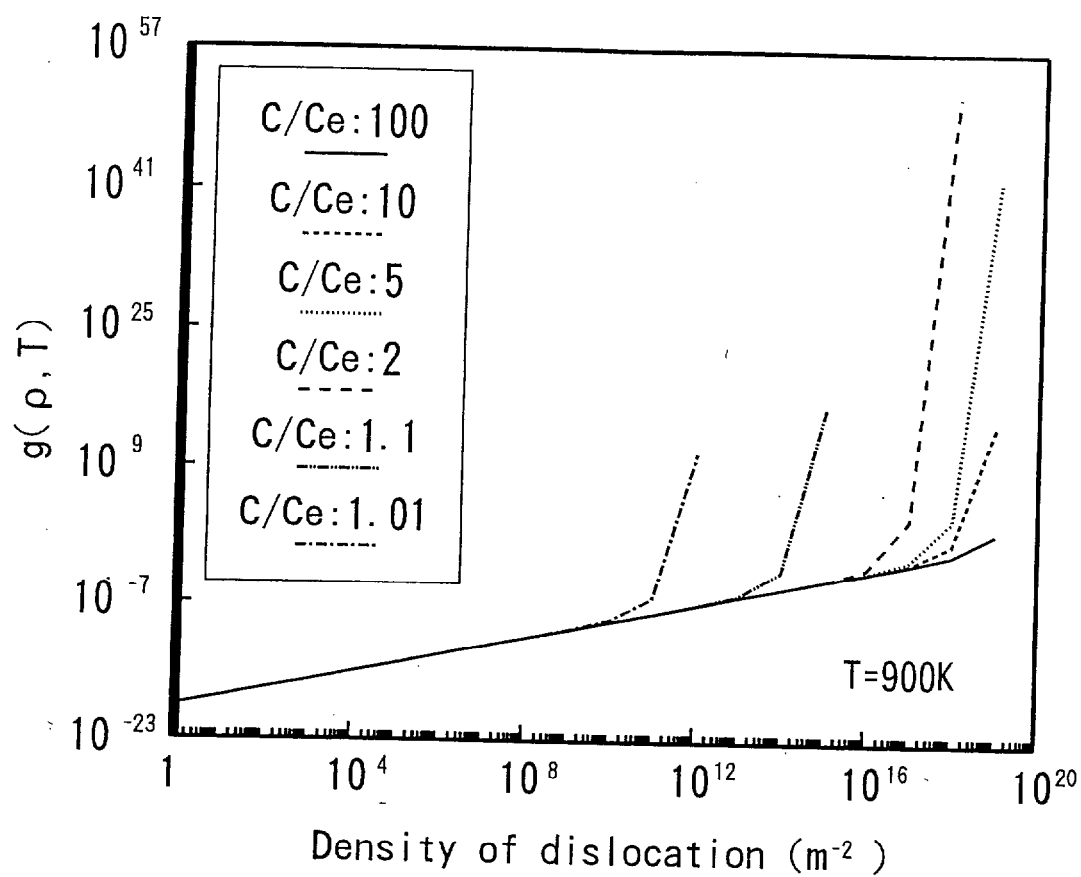


Fig.4-2 Relationship between the function of $g(\rho, T)$ and the density of dislocations.

Table 4-1 Chemical Composition in Cu-Fe, Cu-Cr-Sn and Cu-Ni-Si alloys. (in mass%)

Symbol	Fe	Cr	Ni	Si	Sn	Zn	P
Cu-Fe	1.03	—	—	—	0.49	0.52	0.012
Cu-Cr-Sn	—	0.23	—	—	0.25	0.22	—
Cu-Ni-Si	—	—	2.43	0.54	—	—	—

2-2. 熱間圧延過程における析出予測モデル計算および評価結果

2-2-1. 等温時効パラメータ

Fig. 4-3～4-5は各合金において等温時効実験を行い、析出分率と時間の関係をAvramiプロットで示したものである。各プロットの傾きと切辺から n および k を求めることが可能である。Fig. 4-4に示したCu-Fe合金におけるプロットでは、析出進行過程($f > 0.4$)で傾きが変化しているため、析出分率の変化に応じて n および k の値を変更して、計算を進める必要がある。その他の合金では、析出進行過程で傾きの変化が見られないため、単一のパラメータのみで整理できる。各合金において、Fig. 4-6(a)および(b)に解析によって求められた n および k の値を示す。なお、 n および k の値の解釈については、2章において詳しく示しているため省略する。

2-2-2. 連続冷却過程における析出量変化

加工の影響を考慮しない場合、つまり均質核生成を仮定した場合のモデルの妥当性を検討するために、各合金で0.03K/sから0.13K/sの速度で降温した際の比抵抗変化を測定し、室温の導電率に換算した結果と、温度履歴に従い予測モデル計算を行った結果とを比較した。

Fig. 4-7～4-9の(a)に実験によって得られた導電率変化曲線を示す。Cu-Fe合金では、今回実験を行った冷却速度範囲では、1070K近くから導電率が変化し、析出進行過程に対しほとんど依存性が見られないのに対し、Cu-Cr-Sn合金およびCu-Ni-Si合金では、冷却速度が速くなるにつれて、析出開始温度が低くなり析出の進行も低温側にて起こる傾向を示す。

Fig. 4-7から4-9の(b)に実験温度履歴に従い、予測モデル計算した結果を示す。Fig. 4-7から Fig. 4-9の(a)に示した実験結果と比較すると、Cu-Fe合金においては、析出量に相当する導電率の絶対値および析出進行過程に対する冷却速度依存性に良い一致が見られる。一方、Cu-Cr-Sn合金およびCu-Ni-Si合金においては、一部で実験値と計算値の間に3%IACS程度の差は存在するが、導電率の変化の傾向および析出進行過程に対する冷却速度依存性は、実験値と対応している。

従って、析出型銅合金において加算的手法を用いて、非等温過程の析出量の予測計算を行うことは可能であると考えられる。

2-2-3. 熱間圧延材の析出状態および組織状態

熱間圧延過程では、連続的な温度変化に加えて、加工による転位の導入と転位密度の変化がおり、非常に複雑な組織変化挙動を示すため、熱間圧延上がり材を光学顕微鏡および透過電子顕微鏡によって観察した。

Fig. 4-10は各材料の熱間圧延上がりの光学顕微鏡組織を示す。何れの合金も再結晶組織を呈しており、圧延加工時に再結晶が起こりやすく、加工を行っても加工組織が残存しにくいことがわかる。Fig. 4-11は、同じ材料を透過電子顕微鏡を用いて観察した像であるが、何れの合金中に存在する析出相も転位と絡み合ったものが少なく、分布が均一であることから、均質的に析出が起こったものと考えられる。これらの結果は、Cu-Fe合金において熱間加工時に再結晶が生じる場合、転位による析出促進効果は消失する⁽⁴⁻⁸⁾という報告と一致している。

2-2-4. 熱間圧延材の析出量のシミュレーション

予測モデル計算を行う対象とした熱間圧延条件では、加工過程で再結晶が進行してしまうため、転位の導入による効果が小さいと考えられる。そこで、式(4-8)の $g(\rho, T)$ を1と仮定して、熱間圧延時の温度履歴に従い、析出量に相当する導電率の予測を行った。なお、導電率を指標とした析出量評価を行っているのは、熱間圧延材における評価結果がシグマテストによる導電率測定値として得られるためである。

Fig. 4-12に熱間圧延上がり材の導電率の実測値と予測モデル計算結果の関係を示す。どの合金も実測値と計算値に良い一致が認められる。従って、今回のモデルを用いることにより、熱間圧延過程で再結晶起こりやすい場合、つまり、 $g(\rho, T)$ を1として扱うことができる場合には、導電率あるいは析出量の予測が可能であり、以降の工程における析出量の制御に活用することができると考えられる。

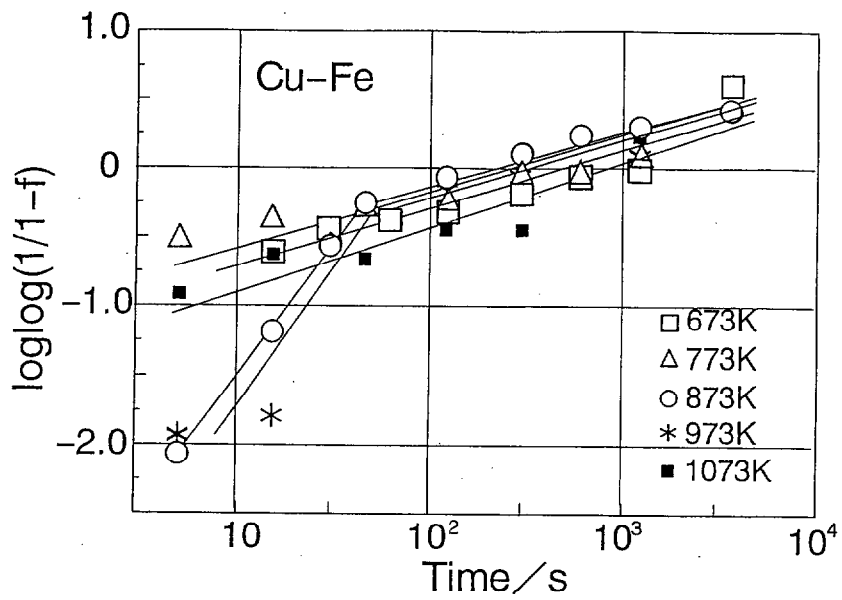


Fig.4-3 Avrami-plotting at various temperature in a Cu-Fe alloy.

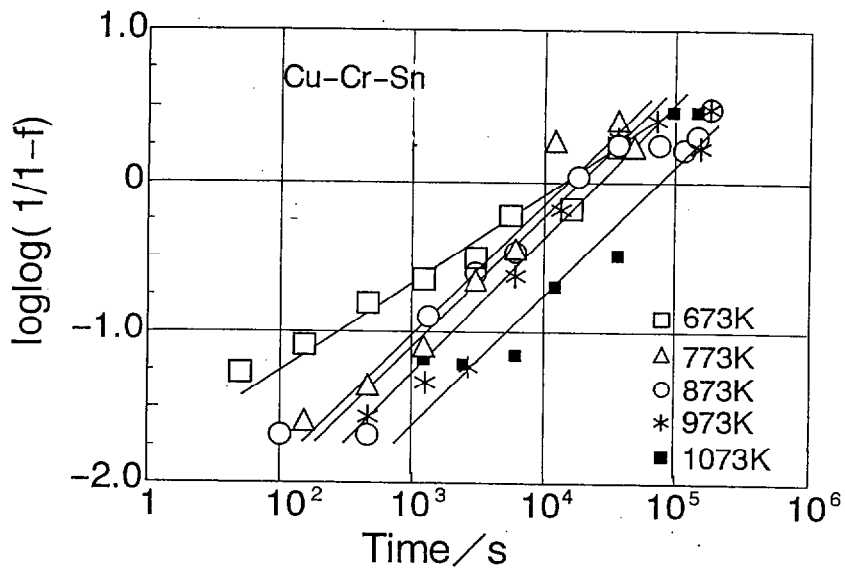


Fig.4-4 Avrami-plotting at various temperature in a Cu-Cr-Sn alloy.

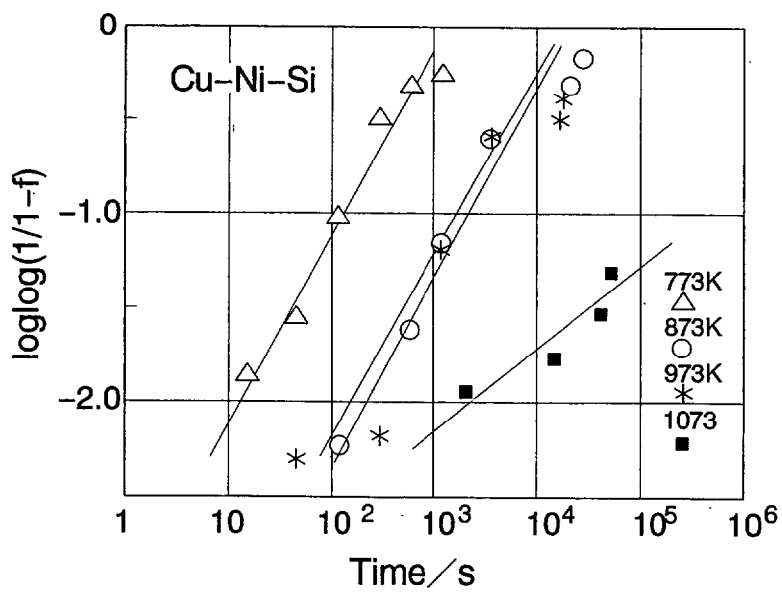


Fig.4-5 Avrami-plotting at various temperature in a Cu-Ni-Si alloy.

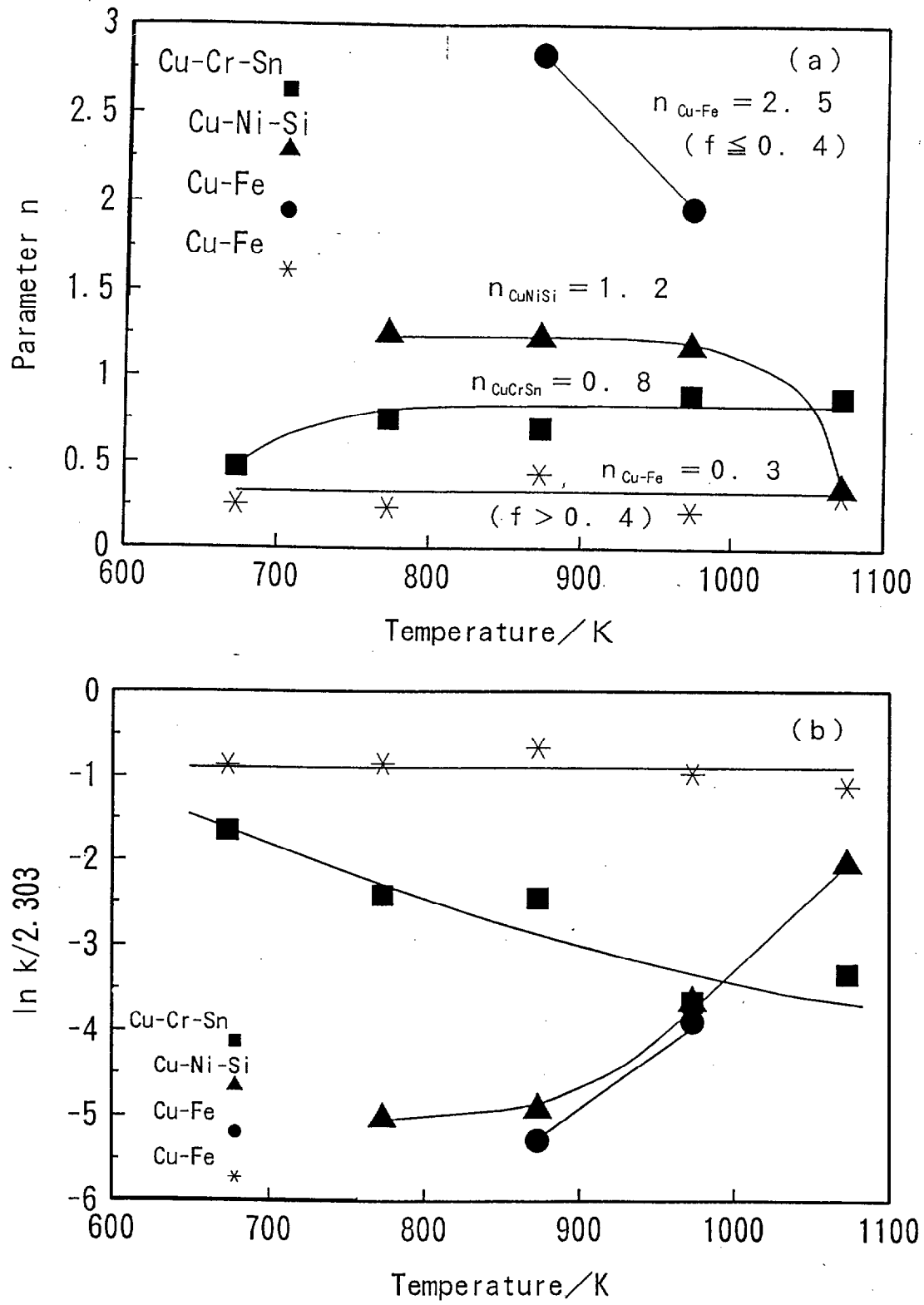


Fig.4-6 Parameter values of (a) n and (b) k in KJMA equation.

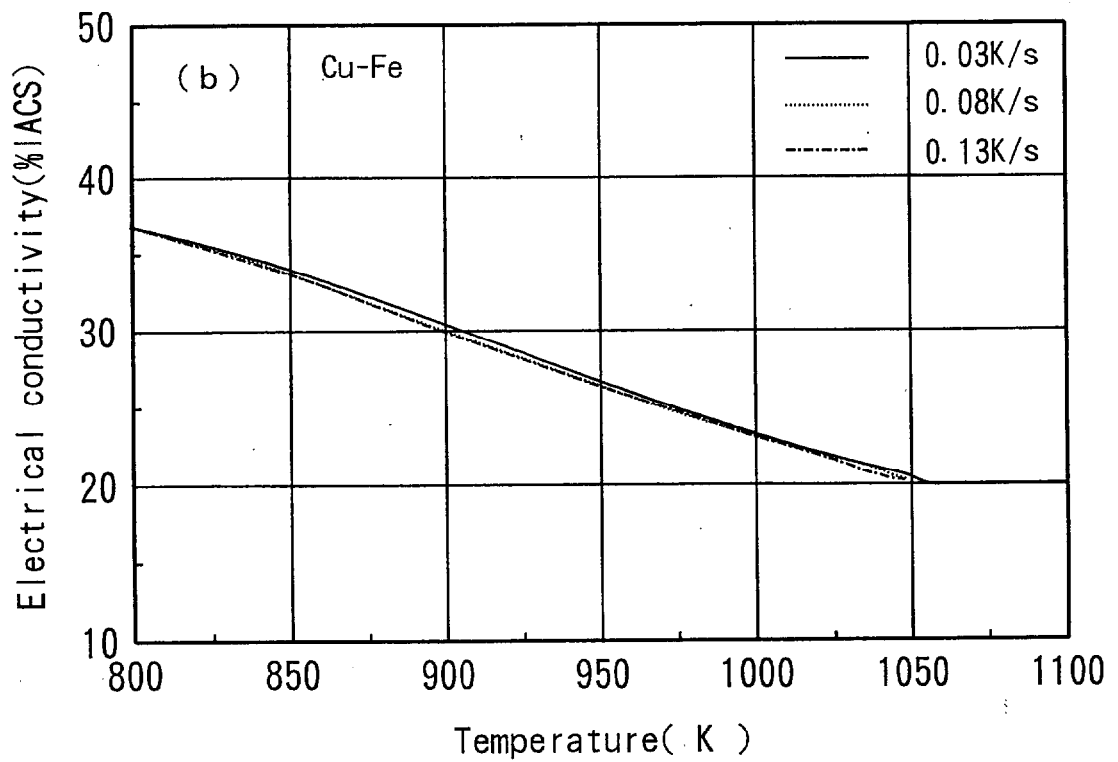
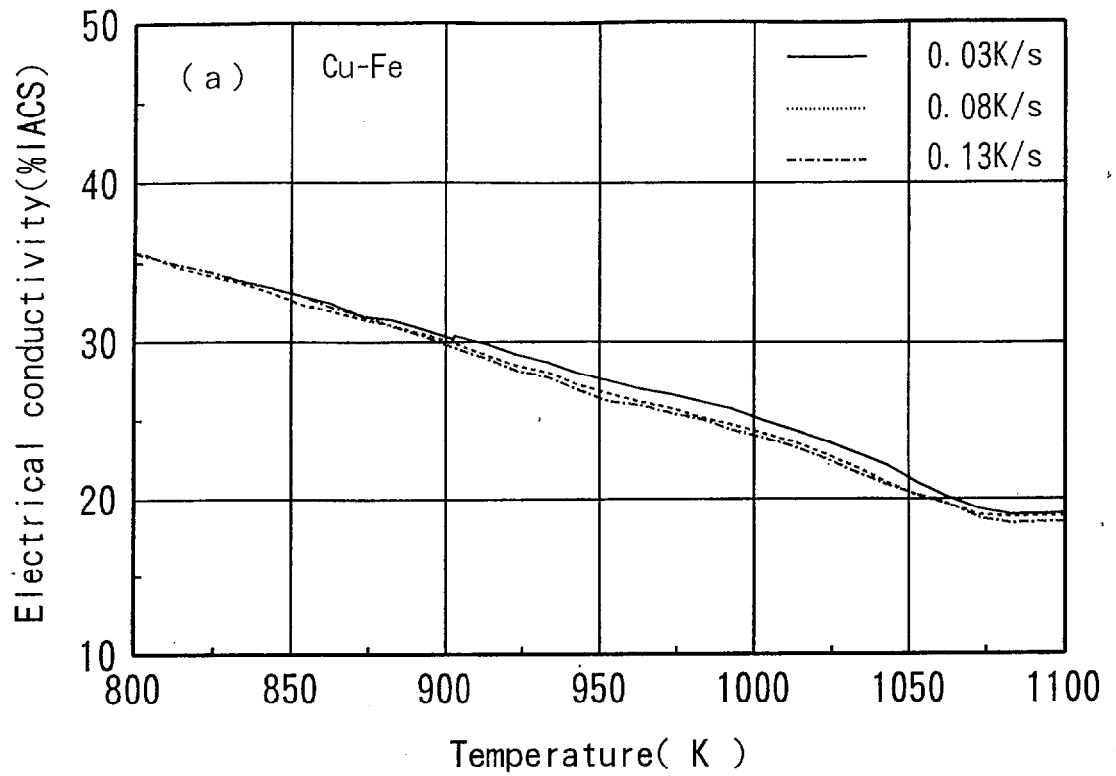


Fig.4-7 Changes of electrical conductivity in (a)experimental value and (b)calculated value during continuous cooling process in a Cu-Fe alloy.

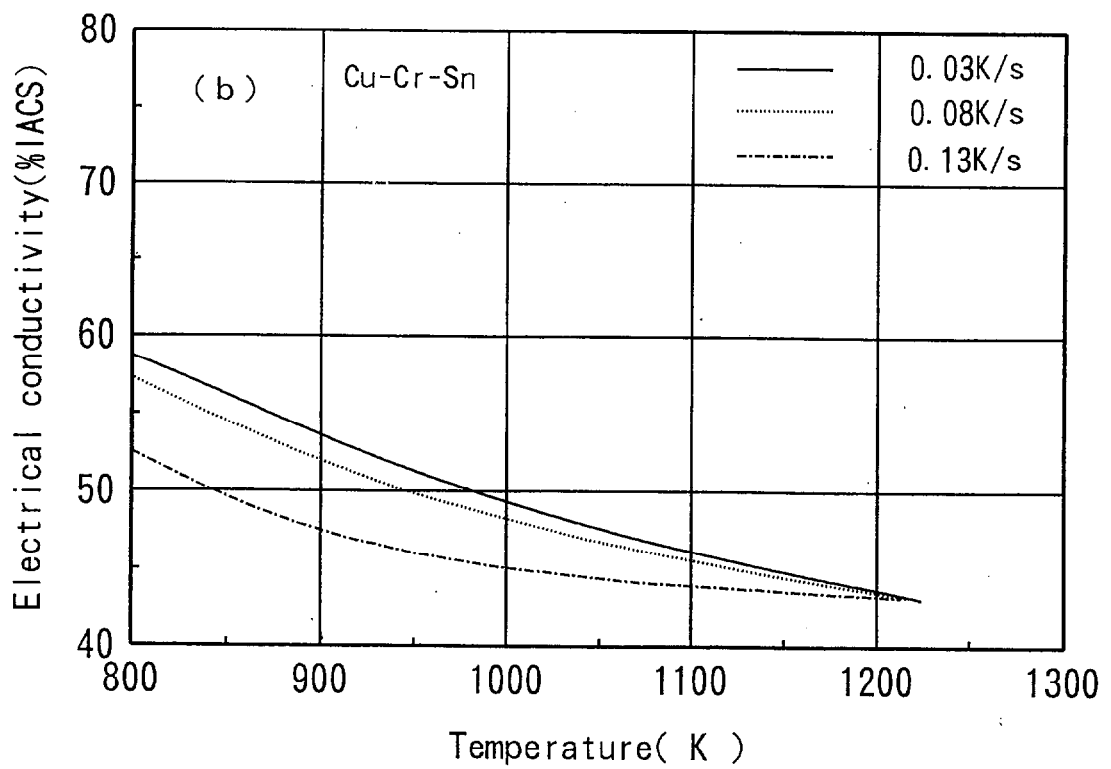
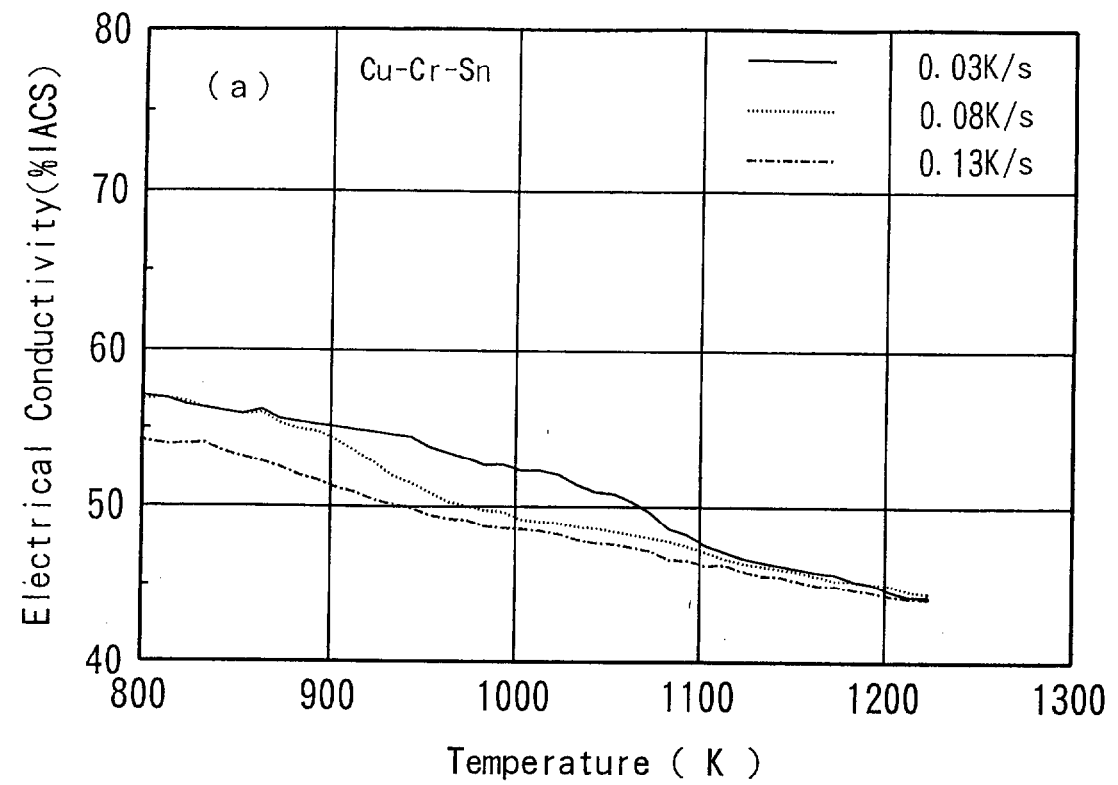


Fig.4-8 Changes of electrical conductivity in (a)experimental value and (b)calculated value during continuous cooling process in a Cu-Cr-Sn alloy.

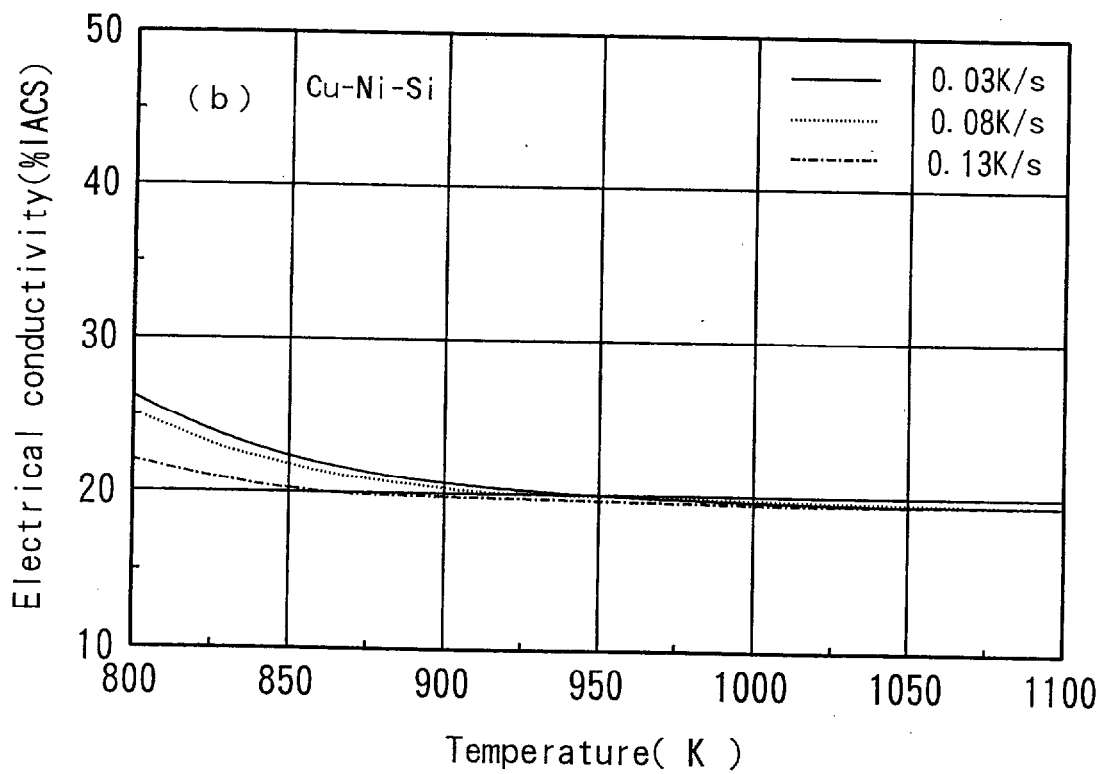
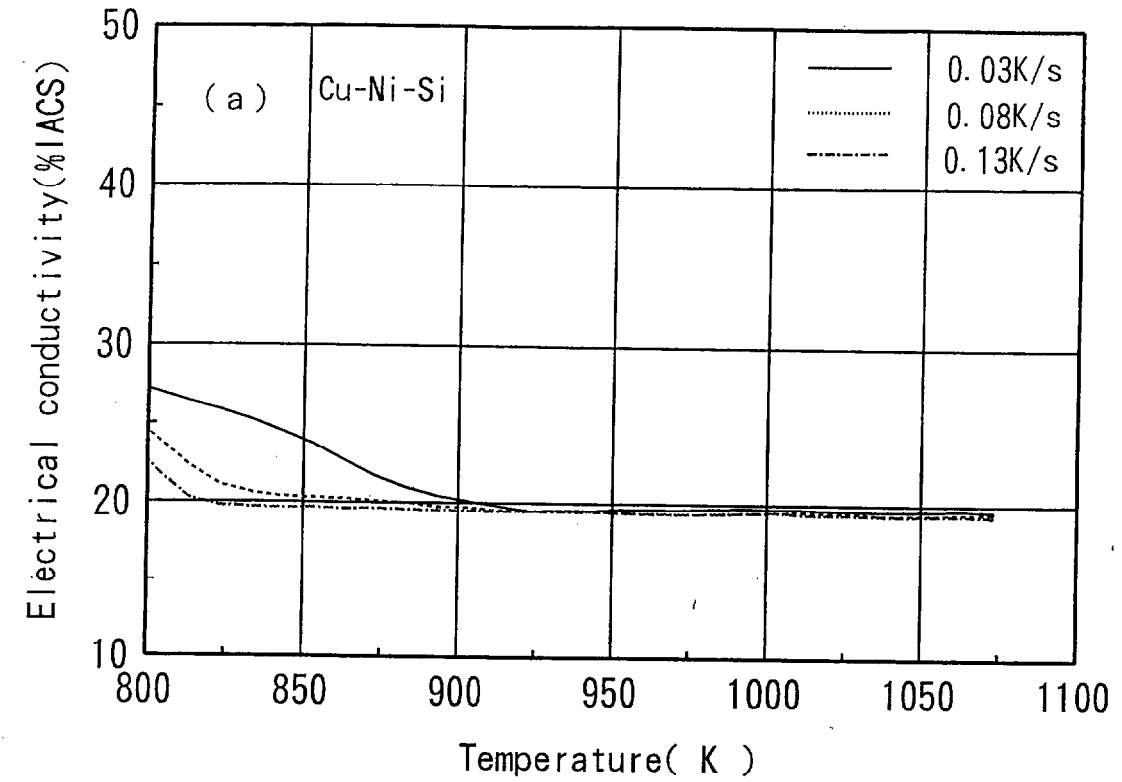
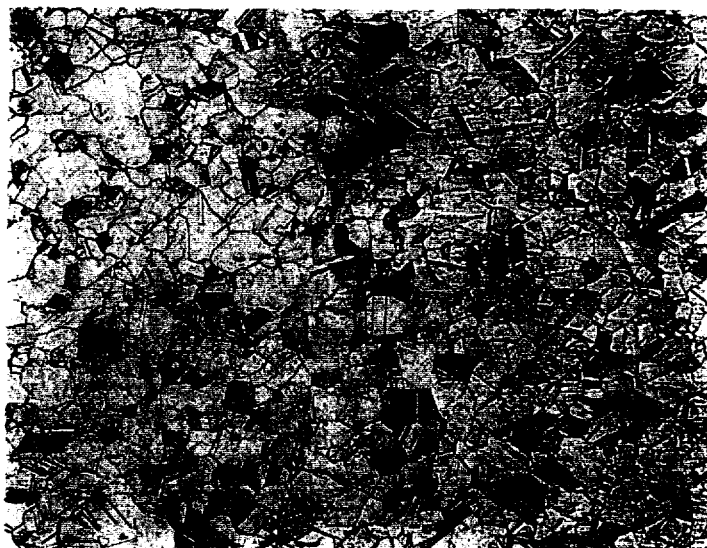


Fig.4-9 Changes of electrical conductivity in (a)experimental value and (b)calculated value during continuous cooling process in a Cu-Ni-Si alloy.

Cu-Fe



Cu-Cr-Sn



Cu-Ni-Si

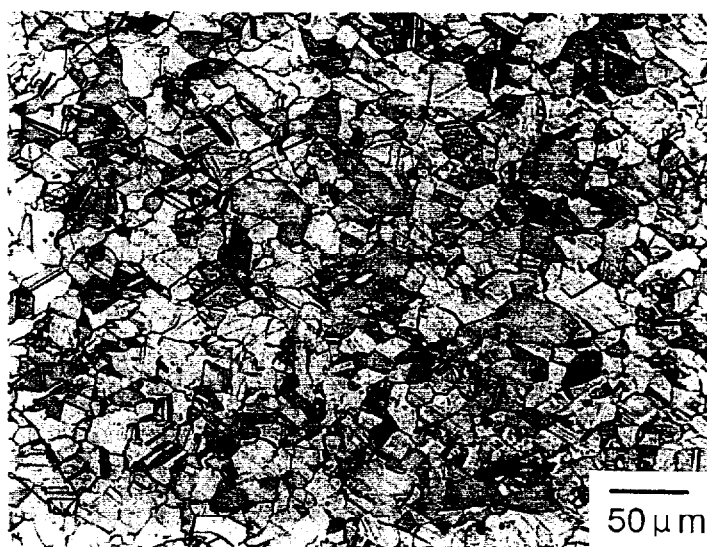


Fig.4-10 Optical microstructures of (a)hot-rolled Cu-Fe alloy (b)hot-rolled Cu-Cr-Sn alloy (c)hot-rolled Cu-Ni-Si alloy.

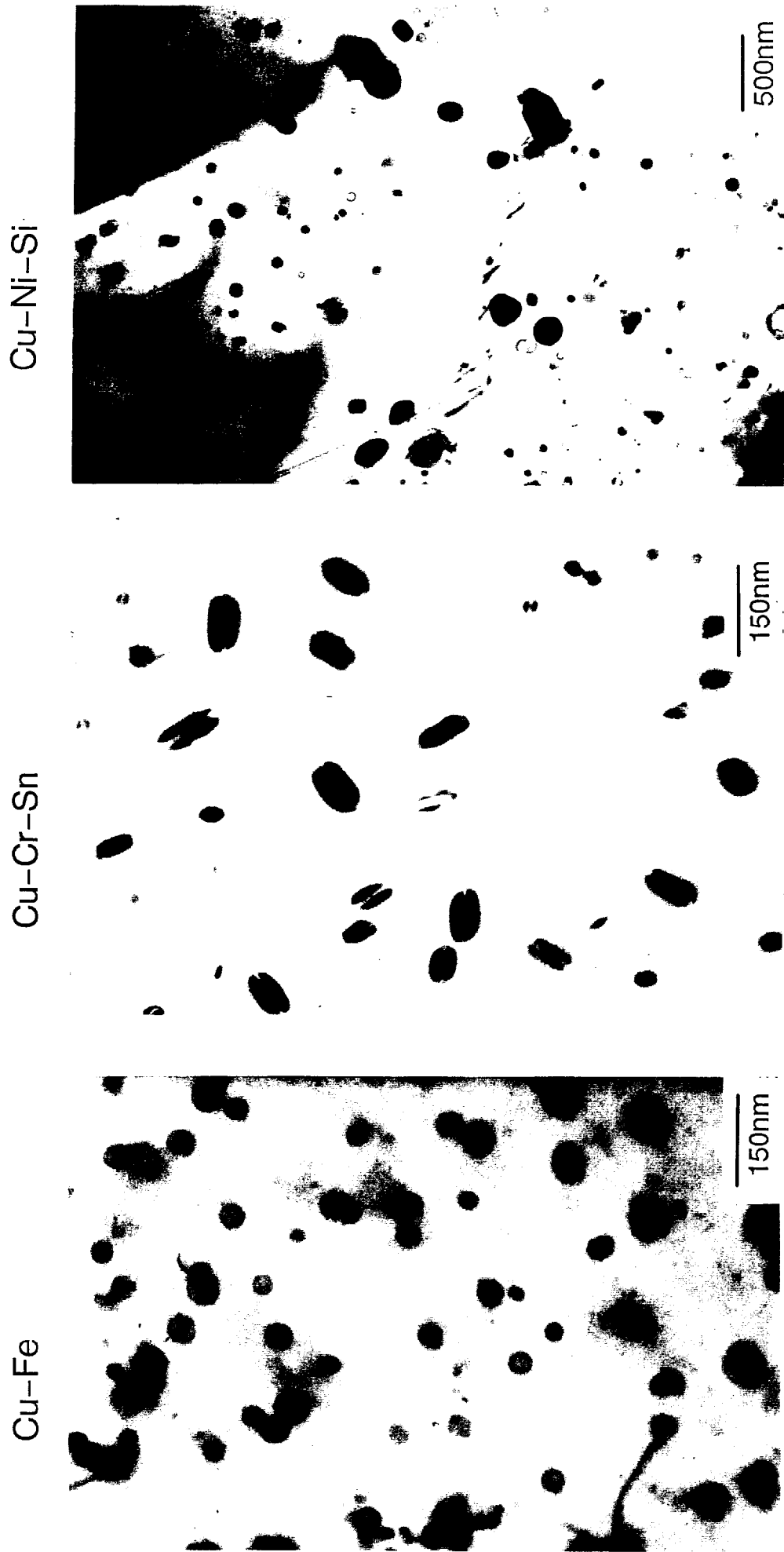


Fig.4-11 Transmission electron microscope images of (a)hot-rolled Cu-Fealloy (b)hot-rolled Cu-Cr-Sn alloy (c)hot-rolled Cu-Ni-Si alloy.

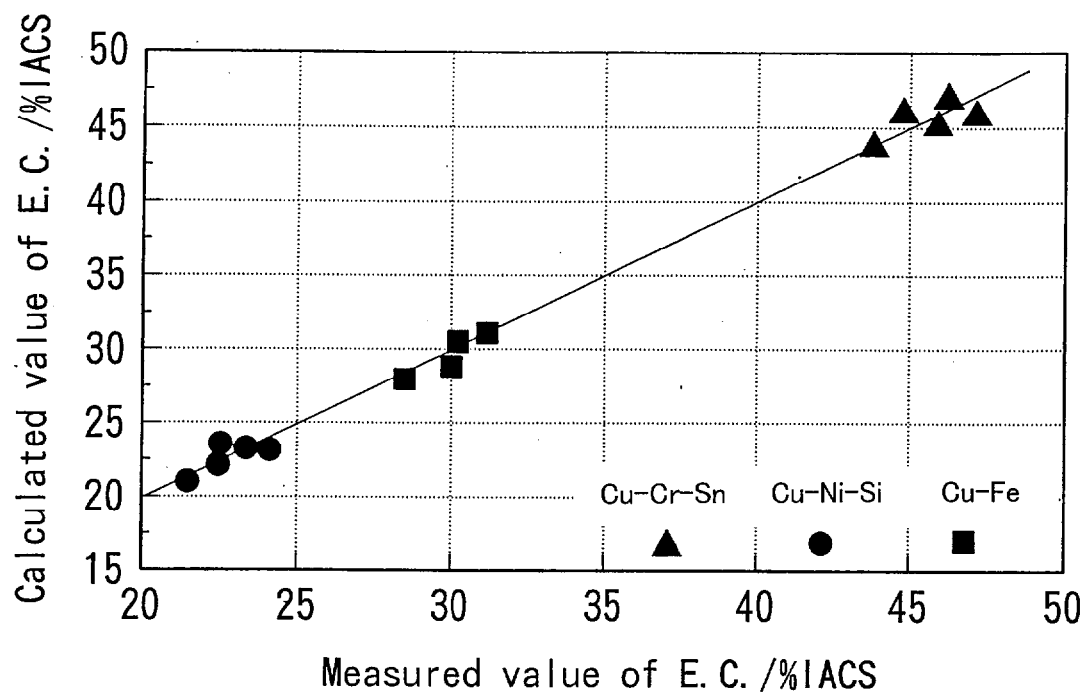


Fig.4-12 Relationship between measured and calculated value of electrical conductivity in hot-rolled products.

3. 冷間圧延・焼鈍工程における析出および組織予測モデル

冷間圧延・焼鈍過程においては、3章において述べたように材料組織において析出現象と再結晶現象の競合反応が起こるため、それらを同時に取り扱えるモデルが必要である。1) 再結晶部において均一核生成析出、未再結晶部において不均一核生成析出がおこる。2) 未再結晶部に析出相が生成し、再結晶粒界の移動を引っ留めし再結晶の進行を遅滞化する。3) 再結晶界面移動によって析出相の界面構造が変化し析出挙動に影響を及ぼす。その状態を模式的に表したものがFig. 4-13である。本節では、古典的再結晶モデルおよび拡散律速による析出モデルに基づき、上記した組織および析出現象を取り扱うことのできる計算モデルについて以下に述べる。

3-1. 計算モデルおよび実験方法

3-1-1. 再結晶過程の計算モデル

(1) 再結晶核生成関数

再結晶核の生成は、母相中に導入された格子欠陥を駆動力として生じるため、式(4-16)によって表すことができる。⁽⁴⁻⁹⁾

$$J = n (k_B T / h) \exp(-Q / k_B T) \exp(-\Delta G_T^* / k_B T) \quad (4-16)$$

ここで Q は粒界拡散エネルギーであり、 k_B はボルツマン定数、 n は核生成サイト数である。また、核生成のエネルギーポテンシャルとなる ΔG_T^* は、以下の様に表される。

$$\Delta G_T^* = 16 \pi \gamma^3 / 3 \Delta G_{rec}^2 \quad (4-17)$$

ΔG_{rec} は、再結晶の駆動力であり転位の歪エネルギーから、 $\Delta G_{rec} = \mu b^2 \rho / 2$ と表すことができる。

(2) 第2相による粒界ピンチング力と成長速度への影響

再結晶過程における結晶粒径の変化の速度式において、粒成長の駆動力は2つの項から成り立っている。第一項は、組織的に未再結晶組織が再結晶組織におき変わるときのエネルギー変化であり、第二項は、生成した結晶粒が界面エネルギー的に安定になるように成長するときのエネルギー変化であり、以下の式で与えられる。^{(4-10) (4-11)}

$$dR/dt = MV (\Delta G_{rec} + 3\gamma/R) \quad (4-18)$$

$3\gamma/R$ は半径 R の結晶粒の粒界エネルギー γ による成長駆動力であり、 V はモル体積(m^3/mol)、 M は粒界のモビリティであり、以下の式で表される。

$$M = (d/a^2) D_0 \exp(-Q/RT) / RT \quad (4-19)$$

a は格子定数、 d は粒界の幅、 $D_0 \exp(-Q/RT)$ は拡散係数である。

しかしながら、析出相が存在する場合、粒界を析出相がピン止めする効果が作用するため、ピン止め力 S は、析出相の平均半径を r とした時、以下の式で表される。⁽⁴⁻¹²⁾

$$S=3f\gamma/2r \quad (4-20)$$

ここで、 γ は粒界エネルギー、 f は第2相体積分率、 r は析出相の平均半径である。

従って、結晶粒成長速度式として、以下のような式を考案した。

$$dR/dt=MV(\Delta G_{rec}+3\gamma/R-3f\gamma/2r) \quad (4-21)$$

式(4-21)では、析出物の存在を粒界の移動度を低下させる要因としてのみ考慮したが、厳密には3章において述べたように、冷間加工による析出物と母相の界面エネルギーの変化、粒界の通過による析出物と母相界面エネルギー変化および整合歪みエネルギーの変化を考慮する必要があると考えられる。しかしながら、上記効果を定量的に扱うことが難しいため、本モデルにおいては析出物の分布状態および初期状態での界面エネルギー効果のみを取り扱う。

(3) 再結晶過程計算に用いる微分方程式

1) 再結晶平均粒径および粒数

再結晶挙動は、核生成挙動と成長挙動を併せて偏微分方程式によって表現されているが⁽⁴⁻¹³⁾、再結晶粒を平均化して取り扱うことによって、結晶粒平均半径と結晶粒数を以下の式で表した。ただし、個々の粒成長競合による結晶粒の消滅は起こらないとする。平均半径変化を表す式において右辺の第一項は、粒界に作用するエネルギー、言い替えれば粒界移動のための駆動力から生じる結晶粒移動速度の項であり、第二項は核生成が起こったことによる平均半径の補正分を示している。

$$\begin{aligned} dR_{av}/dt = & MV(\Delta G_{rec} + 3\gamma/r_{av} - 3f\gamma/2r_{coh}) \\ & + J_{rec}/N_{rec}(R^* - R_{av} + \delta R_{av}/2) \end{aligned} \quad (4-22)$$

$$dN_{rec}/dt = J_{rec} \quad (4-23)$$

R_{av} は結晶粒の平均半径、 r_{av} は析出相の平均半径、 ΔG_{rec} は再結晶の駆動力($=\mu b^2 \rho/2$)、 $3\gamma/r_{av}$ は粒界エネルギー γ による成長駆動力、 V はモル体積(m^3/mol)、 M はモリリティであり、 $(d/a^2)D_0 \exp(-Q/RT)$ で表される。ここで、 a :格子定数 d :粒界の幅 $D_0 \exp(-Q/RT)$:拡散係数である。臨界核半径 R^* は $-2\gamma/\Delta G_{rec}$ で表される。 δR_{av} は、臨界核が安定核となるための変動幅であり、 R^* の1/10に設定する。

2) 再結晶分率

再結晶分率 X_{rec} は、平均の結晶粒半径 r_{av} と結晶粒核生成速度 J_{rec} の関数で表されると考えると、

以下の式で表現される。⁽⁴⁻¹⁴⁾

$$d \ln(1-X_{rec})/dt = -4/3 \pi \cdot J_{rec} \cdot (r_{av})^3 \quad (4-24)$$

3-1-2. 析出現象の計算モデル

(1) 核生成関数について

析出の核生成関数としては、ServiとTurnbull⁽⁴⁻¹⁵⁾が報告している(4-25)式を考えた。

$$J = K \exp\{-b_1/T^3 (\ln C(t)/C_0)\} \quad (4-25)$$

ここで、 $C(t)$ 、 C_0 はそれぞれ、時間 t における母相中の溶質濃度および母相における平衡溶質濃度、 b_1 は定数項である。また、 K は $mC_0^2D/\lambda^2 \exp(-t_{inc} \cdot C_w^2/t)$ で表され、 m は核生成サイト数、 C_0 は析出に寄与する元素の溶質濃度、 D は合金中に含まれる析出元素において拡散速度を律速する体積拡散係数である。また、 λ は原子のジャンプ距離、 C_w は補正係数、 t_{inc} は潜伏期であり、緩和時間のモデル式として $r_c^2(C_p - C_0)/(C(t) - C_0)/2D$ で表される。

(2) 再結晶部および未再結晶部における析出シミュレーションの考え方

再結晶部および未再結晶部への計算を考える場合、未再結晶部における析出は、存在する転位の影響を考え、単一反応として取り扱うことができるが、再結晶部における析出反応は複雑となる。

再結晶部における計算においては、核生成は均質核生成 J_{hom} で表され、成長は整合界面 σ_{coh} の移動で表される。

未再結晶時に析出して再結晶界面の移動によって非整合化した析出相は、未再結晶時には、整合界面、再結晶後に非整合界面となり成長挙動が変化すると考えられるので、未再結晶部に核生成、成長、再結晶部にて成長する場合、核生成は転位上への核生成 J_{het} で示され、成長挙動は未再結晶部に存在する場合には、整合界面の移動によって起こり、再結晶部に存在する場合には、非整合界面の移動によって起こると考えられる。しかしながら、非常に計算が煩雑になることから、以下の様な考え方をを用いて近似的に計算する。

dt 時間に再結晶界面の移動によって、 dX の体積分率が再結晶化したと考え、 dX に含まれる析出相体積は、未再結晶部における析出相体積 V と dX との積になる。

$$dV = V \cdot dX \quad (4-26)$$

また、 dV は、未再結晶部の析出相の平均半径の析出相が含まれていると考えることができるため、 dX に含まれる析出相の個数 dN は、再結晶部にすでに、半径体積 V_r 析出相があったとすると、

$$dN = (V/(4/3\pi r^3) - V_r/(4/3\pi r_r^3)) \cdot dX \quad (4-27)$$

にて計算される。従って、再結晶部において半径 r の非整合析出相の核が dN 個核生成すると考える。(非整合析出相の成長速度が整合析出相の成長速度よりも十分に大きく、整合析出相であったときのサイズ分布が非整合化したときのサイズ分布に反映されないと考える。) 上記の考え方に基づき計算を行う場合、以下のような連立微分方程式を解く必要がある。

3-1-3. 析出過程計算に用いる微分方程式

基本となる析出過程の計算式は、LangerとSchwartz⁽⁴⁻¹⁶⁾が示した式を用いており、以下の基本式よりなる。

$$\begin{aligned} dr_{av}/dt = & DV(C(t) - C_l) / (C_p - C_l) r_{av} \\ & + J/N(r_c - r_{av} + \delta r_c/2) + b \cdot dr_c/dt \end{aligned} \quad (4-28)$$

$$dN/dt = J - Nb / (r_{av} - r_c) dr_c/dt \quad (4-29)$$

ここで J は $K \exp\{-b_l/T^3(\ln C(t)/C_e)\}$ で表される。また K は $mC_0^2D/\lambda^2 \exp(-t_{inc} \cdot C_w^2/t)$ である。 N は析出相分布密度、 b はLangerとSchwartzが析出相のサイズ分布から考慮した補正係数であり、

0.317014という値を用いる。

平均半径 r_{av} を計算する式の第1項は、濃度勾配に基づく個々の析出相の成長速度を平均したものであり、第2項は核生成が起こることによって、平均半径が変化することを考慮した項で、第3項は析出の進行とともに臨界半径が大きくなり、析出相が消失することの影響を考慮したものである。

一方、析出相密度を計算する式の第1項は核生成により増加する析出相数の変化を示したものであり、第2項は臨界半径が変化し、消失する析出相の変化を考慮している。

上記の式を未再結晶部および再結晶部における析出挙動について考えると、以下のようになる。

(1) 未再結晶部における r および N

$$\begin{aligned} dr_{cohl}/dt = & DV(C(t) - C_l) / (C_p - C_l) r_{cohl} \\ & + J_{cohl}/N_{cohl}(r_c - r_{cohl} + \delta r_c/2) + b \cdot dr_c/dt \end{aligned} \quad (4-30)$$

$$dN_{cohl}/dt = J_{cohl} - N_{cohl}b / (r_{cohl} - r_c) dr_c/dt \quad (4-31)$$

$$J_{cohl} = K_1 \exp\{-b/T^3(\ln C(t)/C_e)\}$$

$$K_1 = K_2 m C_0^2 D / \lambda^2 \exp(-t_{inc} \cdot C_w^2/t)$$

r_{coh1} は未再結晶部分に生成した析出相平均半径、 J_{coh1} 未再結晶部における析出相核生成頻度、 N_{coh1} は未再結晶部分に生成した析出相分布密度を表す。 K_2 は不均一核生成によって核生成の初期ポテンシャルが変化する項を考慮したもので、以下の様に表される。

$$K_2 = \exp(-4/3\pi \cdot r_c^3 \cdot \mu \cdot \rho d^2 / 2k_B T) \quad (4-32)$$

ここで、 ρd は転位密度、 μ は剛性率である。

(2) 再結晶部における r および N

1) 整合析出相

$$\begin{aligned} dr_{coh2}/dt = & DV(C(t) - C_l) / (C_p - C_l) r_{coh2} \\ & + J_{coh2} / N_{coh2} (r_c - r_{coh2} + \delta r_c / 2) + b \cdot dr_c / dt \end{aligned} \quad (4-33)$$

$$dN_{coh2}/dt = J_{coh2} - N_{coh2} b / (r_{coh2} - r_c) dr_c / dt \quad (4-34)$$

$$J_{coh2} = K \exp\{-b/T^3 (\ln C(t)/C_e)\}$$

r_{coh2} は再結晶部分に生成した析出相平均半径、 J_{coh2} 再結晶部における析出相核生成頻度、 N_{coh2} は再結晶部分に生成した析出相分布密度を表す。

2) 非整合析出相

$$\begin{aligned} dr_{inc}/dt = & DV(C(t) - C_l) / (C_p - C_l) r_{inc} \\ & + (N_{coh1} - N_{inc}) / (X_{rec} + dX_{rec}) / N_{inc} (r_{coh1} - r_{inc} + \delta r_{coh1} / 2) dX_{rec} / dt + b \cdot dr_c / dt \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\begin{aligned} dN_{inc}/dt = & (N_{coh1} - N_{inc}) / (X_{rec} + dX_{rec}) dX_{rec} / dt \\ & - N_{inc} b / (r_{inc} - r_c) dr_c / dt \end{aligned} \quad (4-36)$$

r_{inc} は再結晶界面の移動により再結晶部分に生成した非整合な析出相平均半径、 J_{inc} 再結晶部における非整合な析出相核生成頻度、 N_{inc} は再結晶部分に生成した非整合な析出相分布密度を表す。

3-1-4. 析出による溶質固溶量の変化

母相中への溶質固溶量は、mass balanceの式によって求めることができるが、溶質分布の考え方によって、2通りに分けることができる。

1) 再結晶および未再結晶部の母相の溶質固溶量を平均化して取り扱う場合、以下の式で示され、析出相の核生成、成長関数において、1つの $C(t)$ で計算する。

$$(C_0 - C(t)) = 4/3 \pi (C_p - C(t)) \{ (1 - X_{rec}) (r_{coh1}^3 \cdot N_{coh1}) + X_{rec} (r_{coh2}^3 \cdot N_{coh2} + r_{inc}^3 \cdot N_{inc}) \} \quad (4-37)$$

2) 未再結晶部と再結晶部がそれぞれ異なる溶質固溶量を持ち、粒界移動の際に濃度差が緩和される場合も考えられる。その場合、母相平均固溶量は、

$$(C_0 - C(t)) = X_{rec} (C_0 - C_{rec}(t)) + (1 - X_{rec}) (C_0 - C_{nrec}(t)) \quad (4-38)$$

再結晶組織でのmass balanceは、

$$(C_0 - C_{rec}(t)) = 4/3 \pi (C_p - C_{rec}(t)) (r_{coh2}^3 \cdot N_{coh2} + r_{inc}^3 \cdot N_{inc}) \quad (4-39)$$

未再結晶組織でのmass balanceは、

$$(C_0 - C_{nrec}(t)) = 4/3 \pi (C_p - C_{nrec}(t)) (r_{coh1}^3 \cdot N_{coh1}) \quad (4-40)$$

この場合には、再結晶部、未再結晶部それぞれで、溶質固溶量が計算されるため、成長関数、核生成関数ともに個々の溶質固溶量を代入して計算する。2) の考え方では、再結晶部と未再結晶部の溶質濃度差が広がっていくため、今回の計算の取り組みでは、1) の考え方を採用して計算を行った。

3-1-5. 析出相の体積分率

未再結晶部と再結晶部に存在する析出相の体積分率は以下のように表される。

$$V_{nrec} = 4/3 N_{het} \cdot r_{coh1}^3 \quad V_{rec} = 4/3 (N_{hom} \cdot r_{coh2}^3 + N_{rec} r_{inc}^3)$$

従って、析出相の全体積分率は

$$V_{total} = (X_{nrec} V_{nrec} + X_{rec} V_{rec}) \quad (4-41)$$

で表せる。また、各時効条件における析出分率は、平衡時における析出相の体積と析出過程における析出相の体積の比になることから

$$f_r = (C_0 - C(t)) / (C_0 - C_e) \quad (4-42)$$

ここで、 C_e は平衡溶質の原子分率である。

計算によって得られる組織と実験によって得られる組織とを定量的に対応させ、パラメータフィッティングを行うため、実用合金において、加工および熱処理を加えた試料を作製した。試料および実験工程を以下に示す。

(1) 実験試料

試料としては、Cu-Fe系合金、Cu-Cr-Sn系合金およびCu-Ni-Si系合金の半連続铸造後、熱間圧延し10mm厚にした材料を用いた。試料の分析組成をTable4-2に示す。

し10mm厚にした材料を用いた。試料の分析組成をTable4-2に示す。

(2) 実験工程

表面面削を行った試料を1223Kに加熱し、熱間圧延し4mm厚とし、酸洗、表面研磨を行った後、2mm厚まで冷間圧延した。これに1173K、3.6ks溶体化処理を施したものを供試材とした。供試材には、50%の加工率で冷間加工を行った後、リトルス中で673Kから973Kにて120sから7200s時効処理を行い、氷水中に焼入れた。焼入れた試料から、組織観察用サンプル、導電率測定用サンプルを切り出し、再結晶分率、比抵抗値を求めた。

なお、再結晶分率は、200倍にて撮影した光顕組織写真に2mm角の格子メッシュをかぶせ、再結晶組織占有率をカウントすることによって求めた。光学顕微鏡上では、未再結晶組織は、転位が多く存在することによって、選択的にエッチングされるため、再結晶部と区別できる。

(3) 計算手法

2-2-3節に示した常微分方程式を同時に解くために、9段のルンゲ・クッタ法を用いて数値解析的に求めた。析出の駆動力となる母相中の溶質固溶量は、再結晶部の溶質固溶量と未再結晶部の溶質固溶量を平均化する式(3-37)に基づきmass balanceより求めた。

計算パラメータのフィッティングは、以下に示す係数もしくは変数にて行う。

- 1) 析出相の核生成サイト数($<2.14 \times 10^{28}/\text{m}^3$)および核数の初期値
- 2) 潜伏期の補正係数(C_p)
- 3) 再結晶の核生成サイト数($<2.14 \times 10^{28}/\text{m}^3$)および核数の初期値
- 4) 析出相の界面エネルギー σ ($\sigma: 0.2 \sim 0.35 \text{ J/m}^2$)

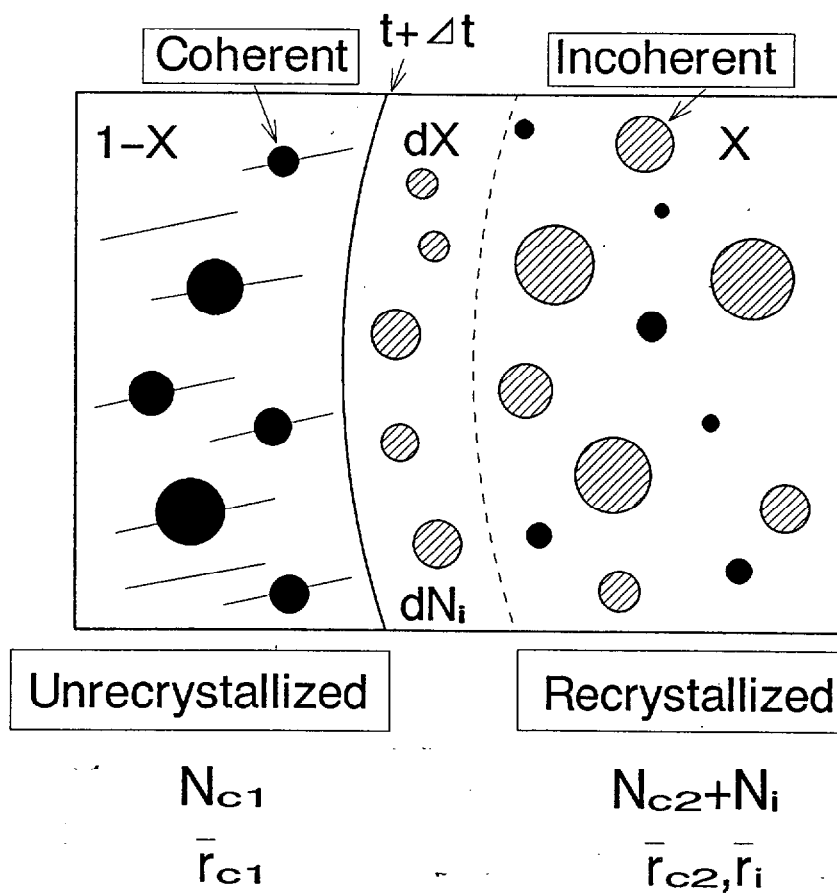
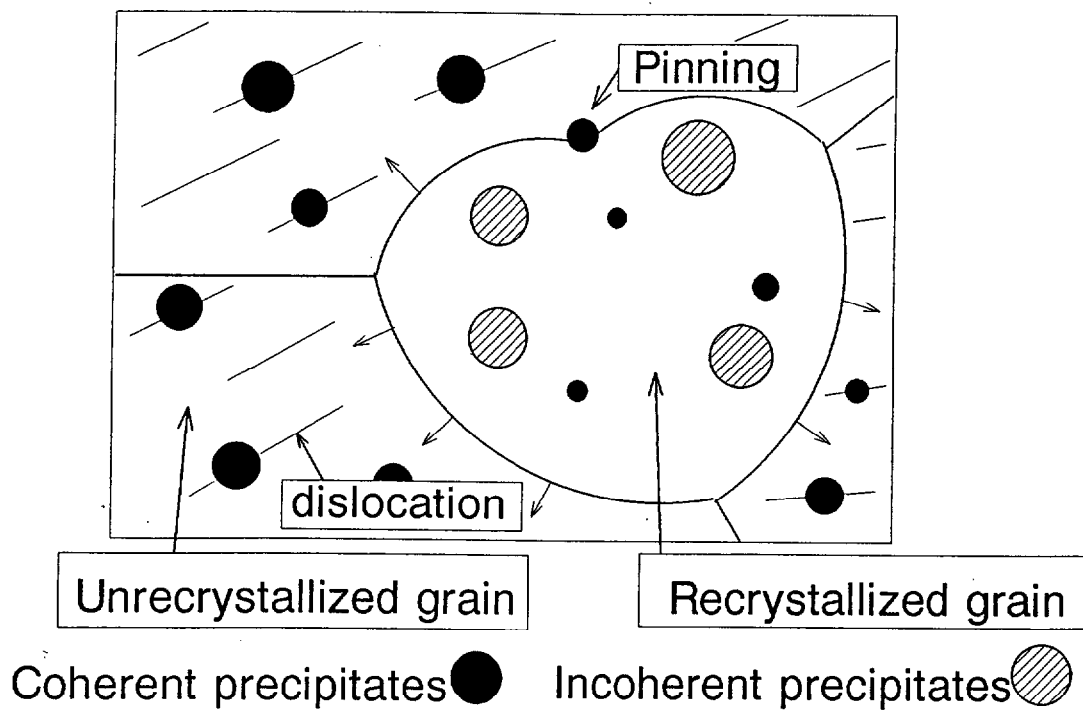


Fig.4-13 Schematic representation of the microstructure change in precipitate-hardened alloy during cold-roll and annealing.

Table 4-2 Chemical composition of Cu-Fe,Cu-Cr and Cu-Ni-Si alloy.(in mass%)

Symbol	Fe	Cr	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	P
Cu-Fe	1.002	0.006	—	—	0.542	0.479	—	0.025
Cu-Cr	0.005	0.255	—	—	0.242	0.210	—	0.001
Cu-Ni-Si	0.002	0.003	2.514	0.561	0.001	0.003	0.041	0.001

Table 4-3 Value of parameter used in simulational calculation.

Precipitation model	
Nucleation site nubur $m/(m^3)$	$1.1 \times 10^{13} (\rho/10^3)$
Correction coefficient C_w	4.5
Interface energy σ (J/m ²)	0.2(coherent)
* ρ :Dislocation dencity	0.25(semi-coherent)
	0.25(incoherent)
Recrystallization model	
Nucleation site number $n/(m^3)$	0.68
Boundary energy γ (J/m ²)	0.6

3-2. 析出および組織予測モデル計算および評価結果

計算結果と実験結果を比較する場合、再結晶分率は直接的に比較が可能であるが、転位密度と加工率との関係、および溶質固溶量と比抵抗値を直接的に対応をみるのは難しいので、相対的な変化傾向の比較を行い、パラメータの値を決定した。

3-2-1. 計算パラメータフィッティング結果

(1) Cu-Fe合金における計算パラメータフィッティング

Cu-Fe系合金は、高温から低温にかけて時効処理の際、整合 γ -Fe相を生成するが、その前段階として溶体化焼入れ処理時に空孔と鉄原子のクラスターを生成し、しかも以降の時効処理過程での析出核生成挙動に大きな影響を及ぼすため、核の初期値に対して、その影響を考慮する必要がある。具体的には、核の臨界サイズが格子定数よりも小さい場合は、溶体化処理時に導入された空孔がクラスターを生成し、析出核として作用すると考える。そのためには、空孔自体の移動度が核生成を律速していると考えられる。

補正項は、初期値のみ補正する場合と核生成が起こる範囲で作用する場合の2つが考えられるが、核生成の起こる範囲全体で考慮した方が、低温下での依存性をより考慮できる。

従って、臨界サイズの核の形成への寄与は、空孔の移動度が律速すると考えると、式における核生成サイト数と拡散温度依存項の積 mD は、以下のような式で表される。

$$mD = m \cdot D_0 \cdot \exp(E_m/RT_s)$$

ここで、 T_s は溶体化温度、 E_m は空孔移動のための活性化エネルギー（ $\sim 142000 \text{ J/mol}$ ）、 $D_0 = 5.0 \times 10^{-12} \text{ /m}^2 \cdot \text{s}$ である。核生成サイト数 m は、クラスター濃度となるため平衡空孔濃度 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{23} \text{ /m}^3$ よりもかなり小さくなることが推定される。

また、析出相と母相の界面エネルギーは、析出相が整合相で、しかもミスマッチが小さいため、Cu-Co系合金において報告されている 0.2 J/m^2 という値を用いた⁽⁴⁻¹⁴⁾。

実験値に対してフィッティングを行った結果をTable 4-3に示す。

(2) Cu-Cr-Snにおける計算パラメータフィッティング

Cu-Cr-Sn合金は、時効過程で α 相が析出するが比較的低温では、整合歪をもつ相、比較的高温域では、界面的には部分整合な相(bcc相)の析出がおこる。従って、析出過程を計算する場合、高温域では、部分整合界面エネルギー $\sim 0.25 \text{ J/m}^2$ 、低温域では、整合界面エネルギー $\sim 0.2 \text{ J/m}^2$ 、再結晶により非整合化した析出相界面エネルギー $\sim 0.3 \text{ J/m}^2$ の値を用いて計算する。なお、低温域、高温域の境界温度は、

母相の高温耐力と整合歪から生じる弾性応力との釣合がとれる温度となり、高温降伏強さを $\sigma_y(T)$ としたとき、

$$1) \text{ 整合状態} \quad \sigma_y(T) \leq E(T) \varepsilon$$

$$2) \text{ 部分整合状態} \quad \sigma_y(T) \geq E(T) \varepsilon$$

となる。ここで、 $E(T)$ は温度 T におけるヤング率、 ε は整合歪を示している。なお、 $\sigma_y(T) = E(T) \varepsilon$ を満たす温度 T が境界温度と考えられ、ミスマッチを3%程度とすると、Cu-Cr-Sn合金の場合には、800K程度と見積もられる。核生成サイトとしては、不均一核生成サイトとして空孔濃度（もしくは空孔の集合体濃度）に依存する場合を想定して $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{23} / \text{m}^3$ と均一核生成サイトとして格子点の数 $2.14 \times 10^{28} / \text{m}^3$ に近い値で検討した。フィッティングの結果では、サイト数は、均一核生成よりも不均一核生成の場合の値に近い値となった。

計算過程より決定されたパラメータの値をTable 4-3に示す。

(3) Cu-Ni-Si合金における計算パラメータフィッティング

Cu-Ni-Si合金は、 Ni_3Si 化合物を時効過程で生成させ、母相と部分整合に析出する。従って、界面エネルギーとして整合界面エネルギーよりも高い 0.3 J/m^2 という値を採用した。拡散係数としては、銅中のニッケルの拡散係数とし、核生成サイト数は空孔濃度の影響を受けにくいため、格子点の数 $2.14 \times 10^{28} / \text{m}^3$ に近い値で最適化を図った。

計算過程より決定されたパラメータの値をTable 4-3に示す。

3-2-2 計算結果および実験結果との比較

(1) 固溶溶質量変化

固溶溶質量変化は、比抵抗変化と対応しているため、計算による固溶溶質量変化と比較した。各種温度において、加工率50%に相当する転位密度を $1.3 \times 10^{16} / \text{m}^2$ として計算した場合の固溶溶質量の計算結果をFig. 4-14に示す。Fig. 4-15は実験値とFig. 4-14に示した計算値の関係を示したものであり、いずれの合金においても高い相関性を示している。

(2) 再結晶分率変化

それぞれの合金について、各種温度で転位密度を加工率50%に相当する $1.3 \times 10^{16} / \text{m}^2$ として計算した場合の再結晶曲線をFig. 4-16に示す。また、Fig. 4-16に基づき得られる再結晶分率の計算値と実験値の関係をFig. 4-17に示す。計算において再結晶分率が高い条件では、実測した再結晶分率も高くなる傾向が見られ、全体的な傾向は一致している。しかしながら、いずれの合金におい

でも計算値の方が、実験値よりも大きな値を示している。これは、再結晶モデルにおいて、析出物と粒界の相互作用を式(4-20)に示したZenerによる式⁽⁴⁻¹¹⁾に示したように単純化して取り扱っているためと考えられる。従って、実験値との整合性をさらに高めるためには、再結晶粒界のピン留めモデルとして3章において示したように析出物と母相の界面構造の変化、つまり界面エネルギーの変化を考慮する必要があると考えられる。

(3) 析出相分布状態

各種温度におけるモデル計算によって得られた、それぞれの組織部分(再結晶、未再結晶)における析出分布密度と析出相平均半径の値をFig. 4-18～4-23に示す。Fig. 4-24～26にはそれぞれの合金系において、773Kおよび973Kで計算したとTEMにより実測した結果を示す。973K時効条件では、計算値と実測値に非常によい一致が見られるが、773K時効条件では計算値の方が実測値よりも小さい傾向にある。これは、透過電子顕微鏡観察では、5nm以下の微細な析出相が十分に検出されていないことによると考えられる。特に、Cu-Ni-Si合金においては析出物サイズが非常に微細であり、計算値と実測値とのずれが大きくなっていると考えられる。

上記した要因を考慮すると、固溶溶質量変化においても実験値と計算値との間によい一致が見られていることより、析出相分布状態の予測も可能と考えられる。

3-3. 補足

計算に使用した係数、定数項の値を以下に示す。

1) 物理定数

R_g : ガス定数 8.314 , K_b : ボルツマン定数 1.38066×10^{-23} , H_b : プランク定数 6.62618×10^{-24}

2) 固有物性値

V_m : モル体積 $7.28622 \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mol})$, σ : 界面エネルギー (J/m^2) , σ_g : 母相の粒界エネルギー $-0.6 (\text{J}/\text{m}^2)$, b : ハーグスベクトル $2.5 \times 10^{-10} (\text{m})$, μ : 母相の剛性率 $40.2 \times 10^9 \cdot (1.05422 - 6.78483 \times 10^{-5}T - 3.40336 \times 10^{-7}T^2)$ (N/mm^2)

3) 拡散係数

D_i : 析出反応を律速する溶質元素の拡散係数

, D_b : 母相の粒界拡散係数

($D_b: 5.2 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s})$, $Q: 78000 (\text{J}/\text{mol})$)

D_i	$D_0 (\text{m}^2/\text{s})$	$Q (\text{J}/\text{mol})$
Cu-Fe	3.7×10^{-8}	142000
Cu-Cr	3.4×10^{-6}	195000
Cu-Ni-Si	2.7×10^{-4}	236000

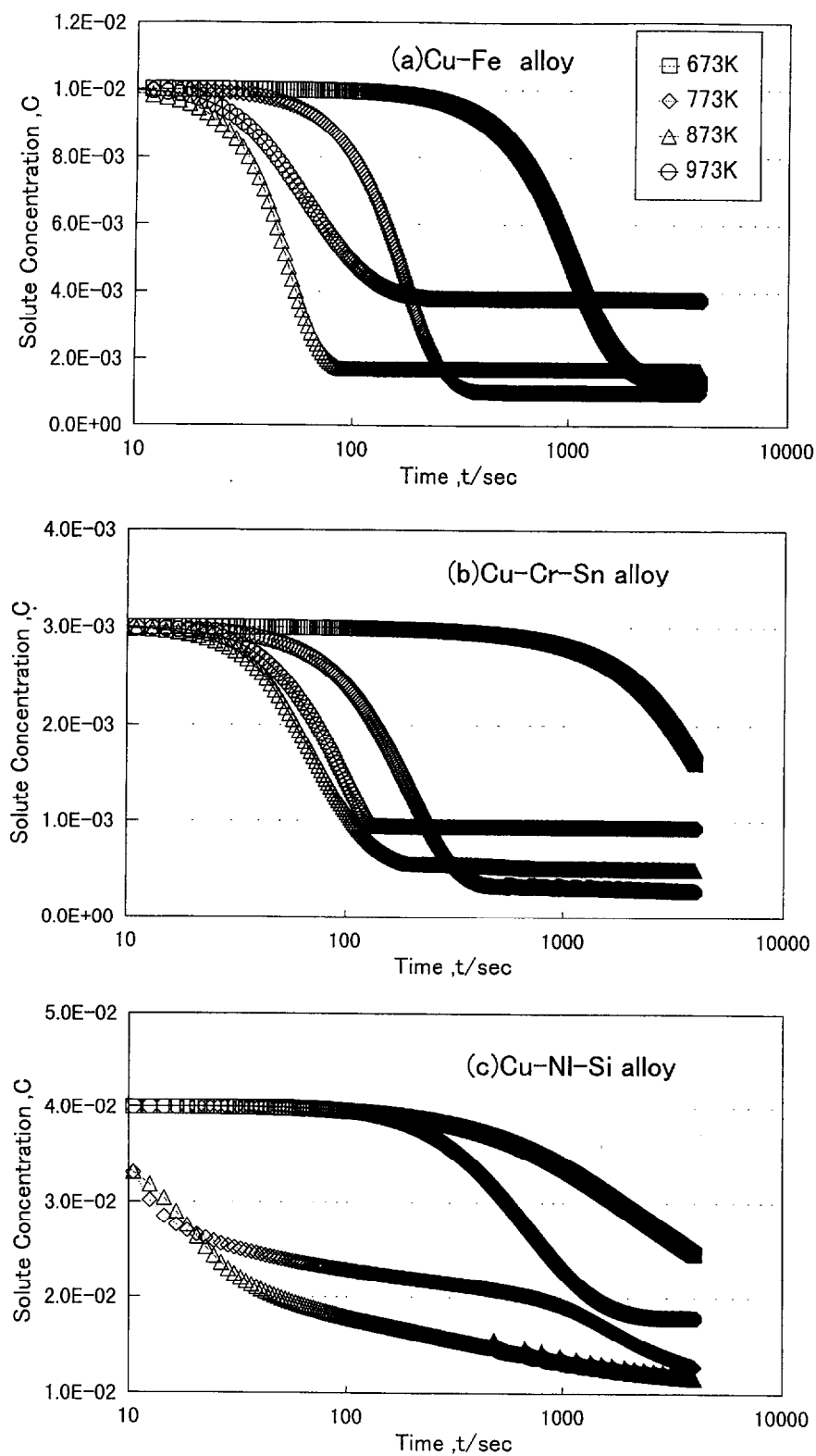


Fig.4-14 Calculated results of solute concentration during annealing in (a)Cu-Fe alloy,(b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

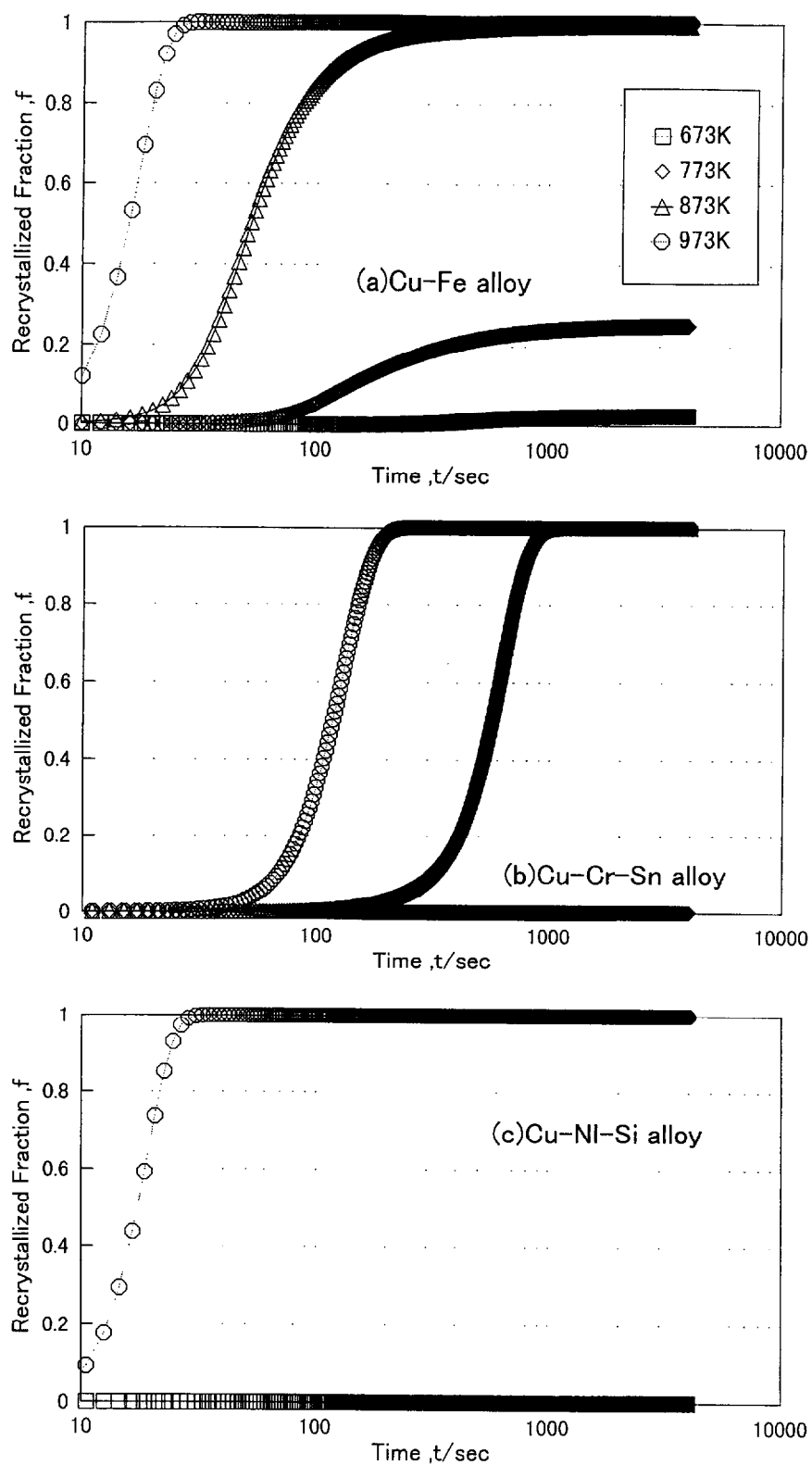


Fig.4-16 Calculated results of recrystallized fraction during annealing process in (a)Cu-Fe alloy, (b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

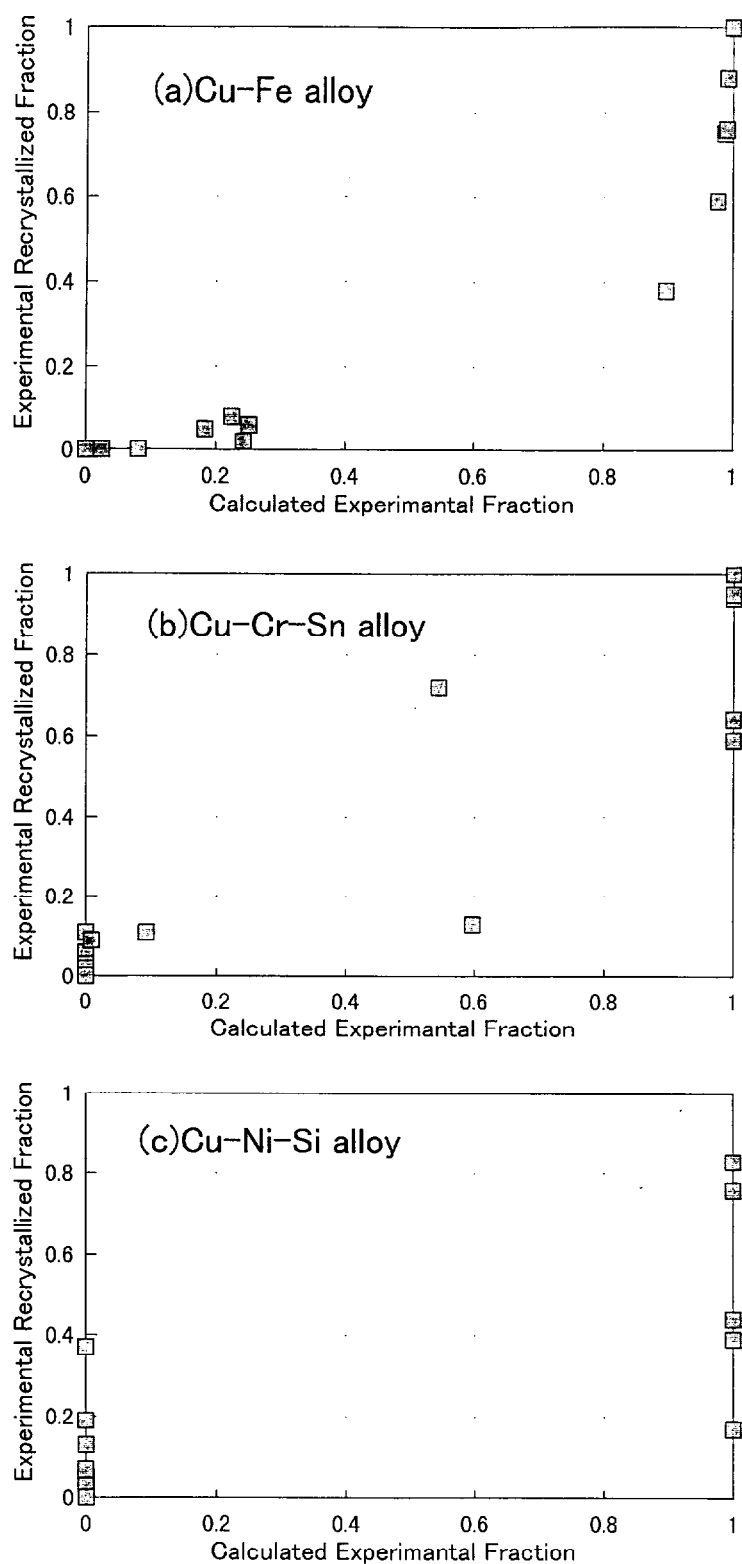


Fig.4-17 Relationship between calculated and experimental values of recrystallized fraction in (a)Cu-Fe alloy, (b)Cu-Cr alloy and (c)Cu-Ni-Si alloy.

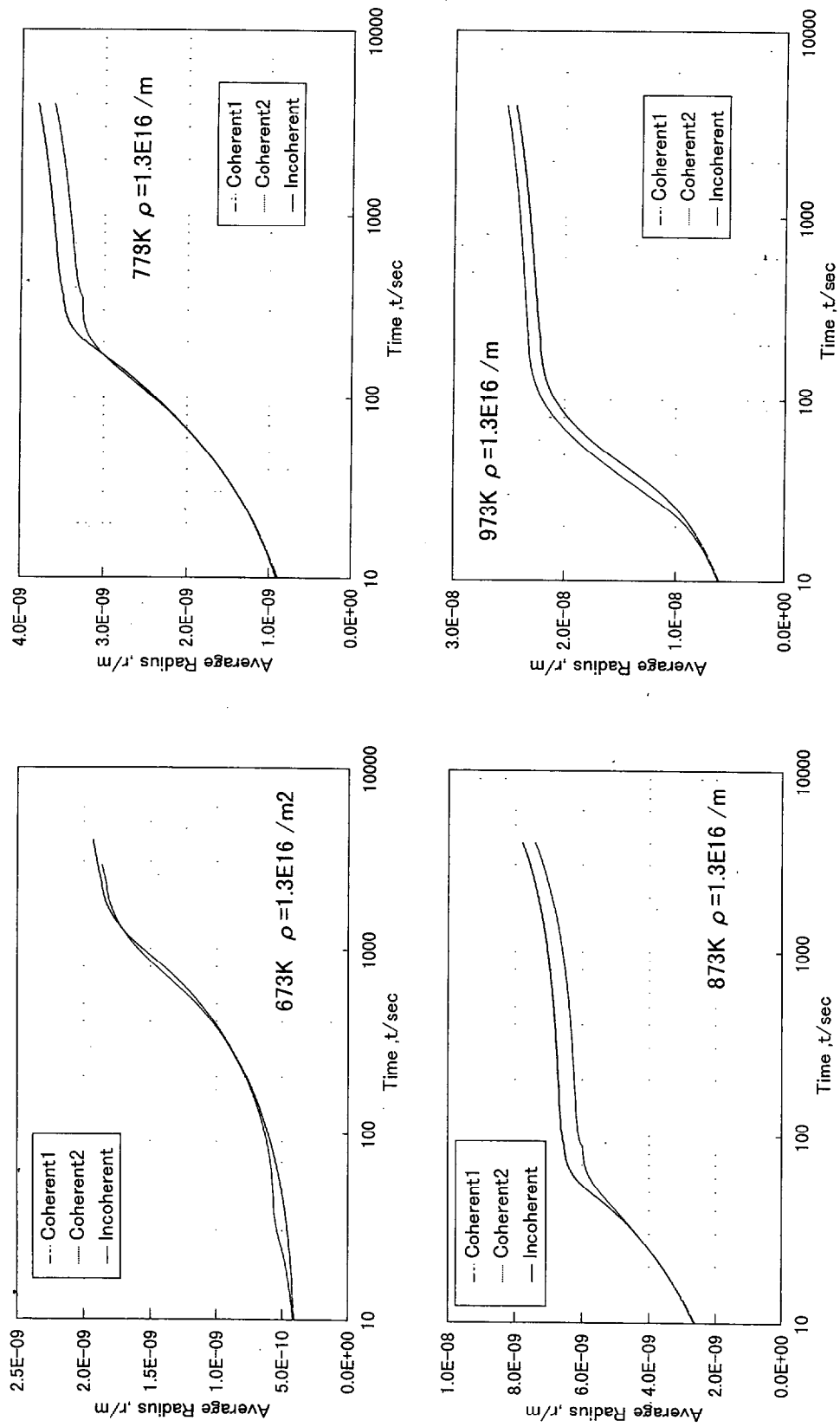


Fig4-18 Calculated results of average radius of precipitates in Cu-Fe alloy.

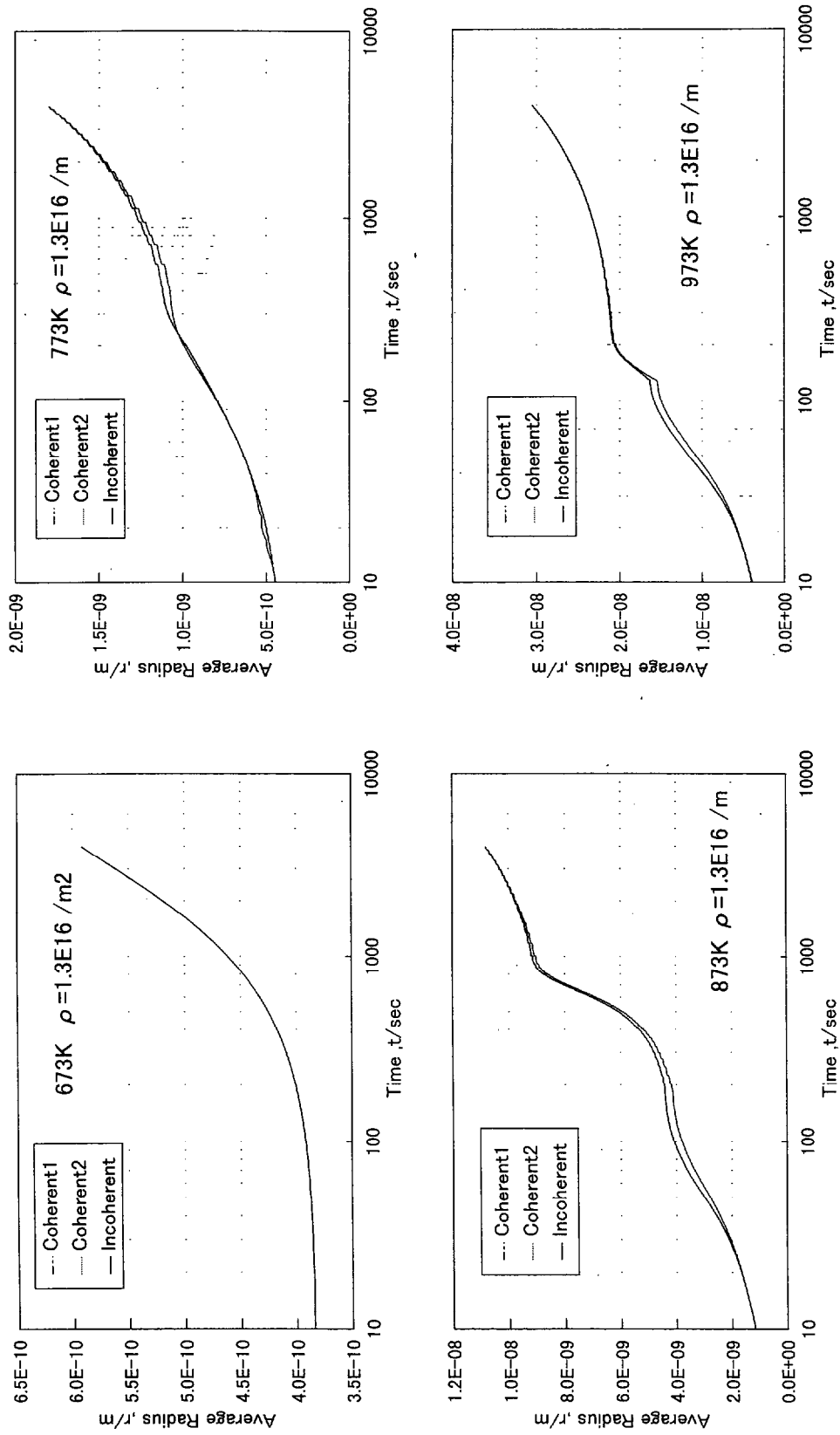


Fig.4-19 Calculated results of average radius of precipitates in Cu-Cr alloy.

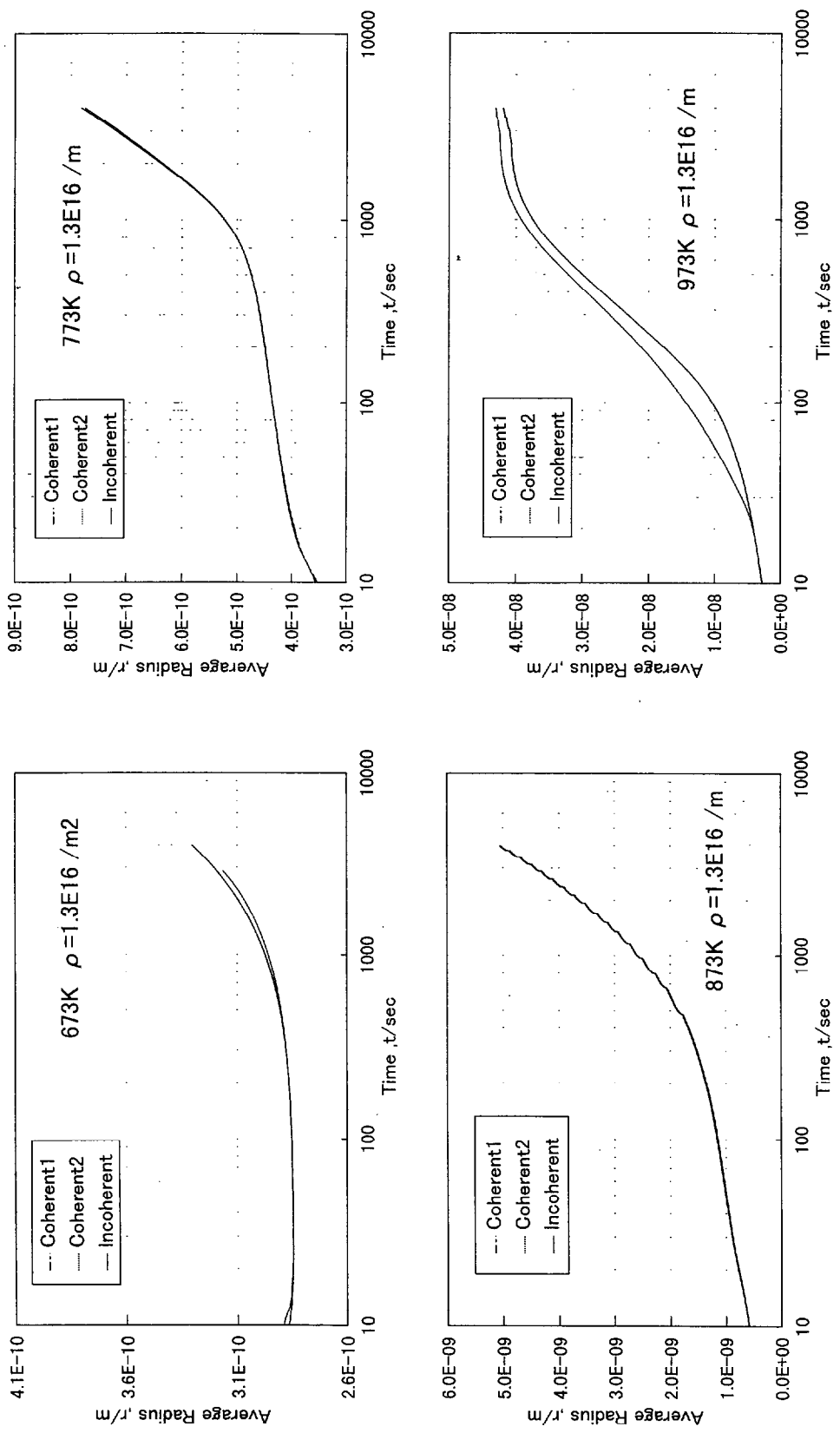


Fig.4-20 Calculated results of average radius of precipitates in Cu-Ni-Si alloy.

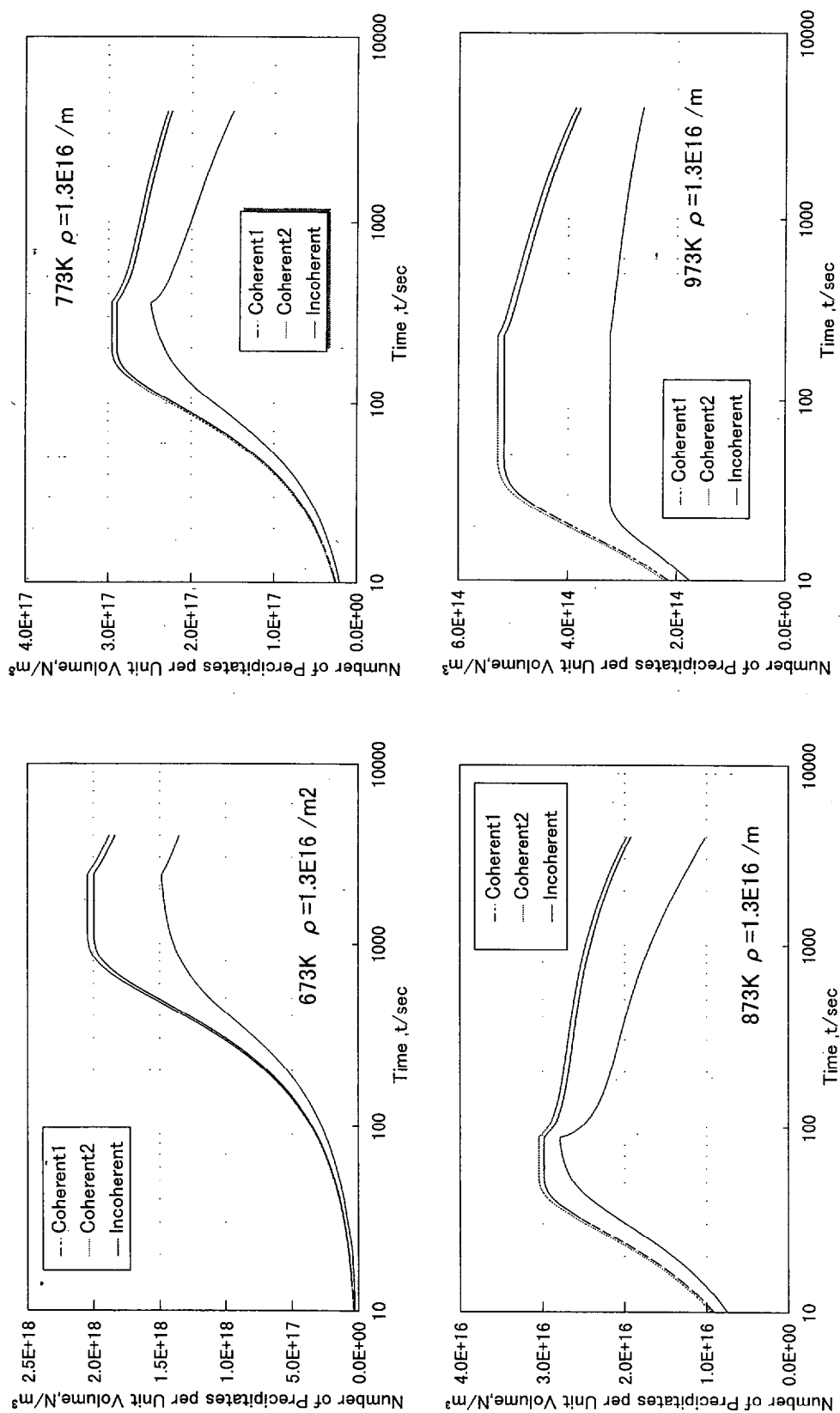


Fig.4-21 Calculated results of precipitate distribution in Cu-Fe alloy.

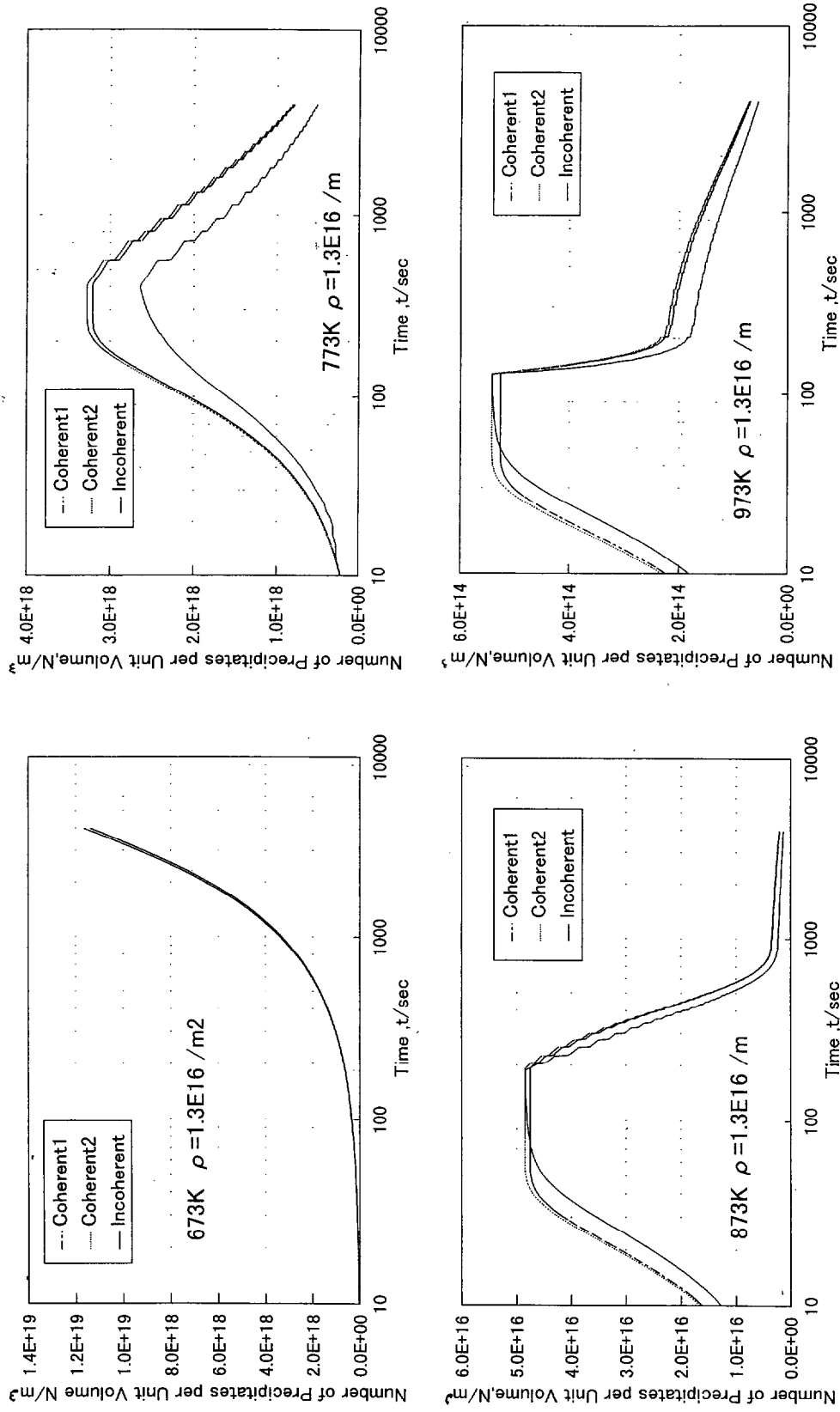


Fig.4-22 Calculated results of precipitate distribution in Cu-Cr alloy.

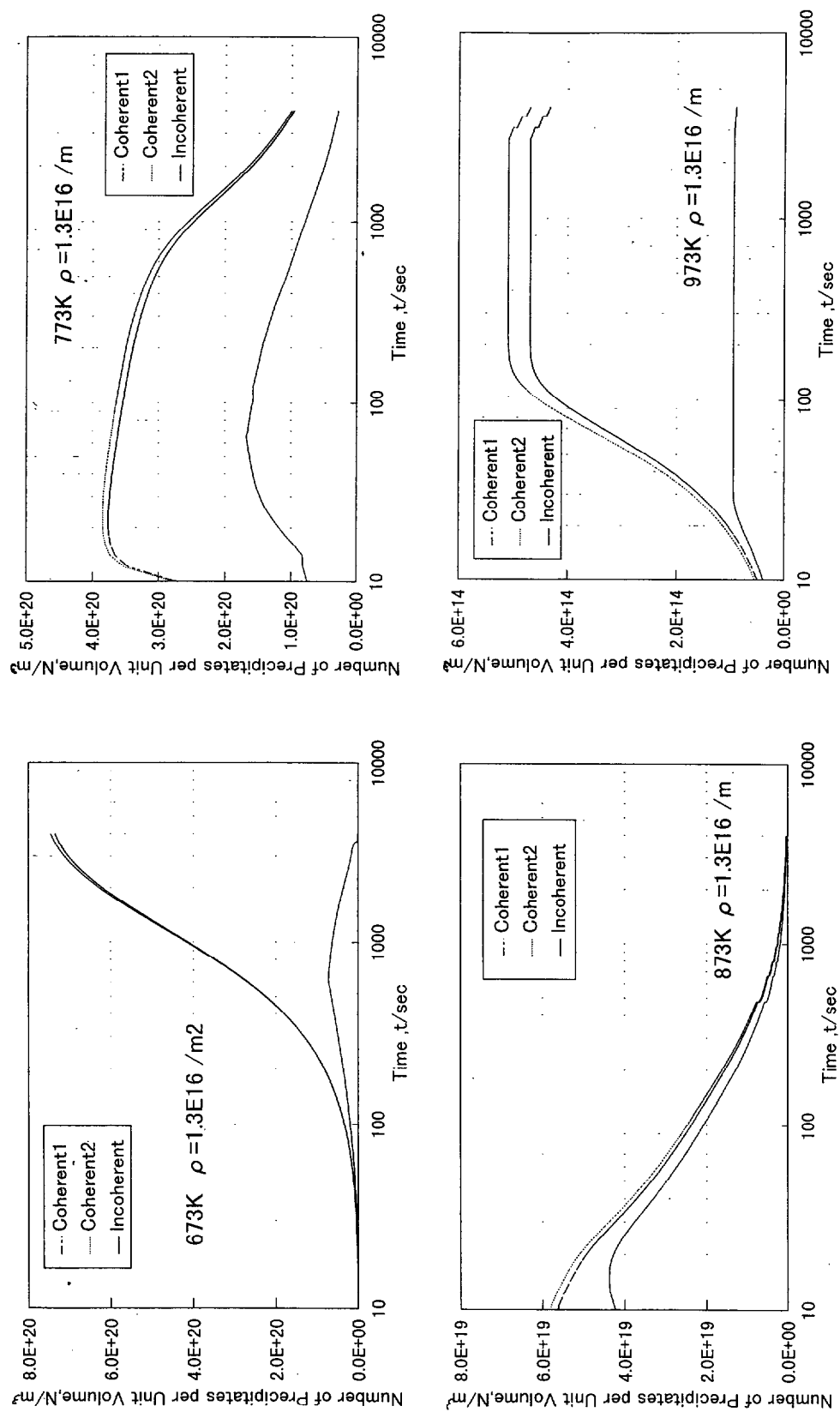


Fig.4-23 Calculated results of precipitate distribution in Cu-Ni-Si alloy.

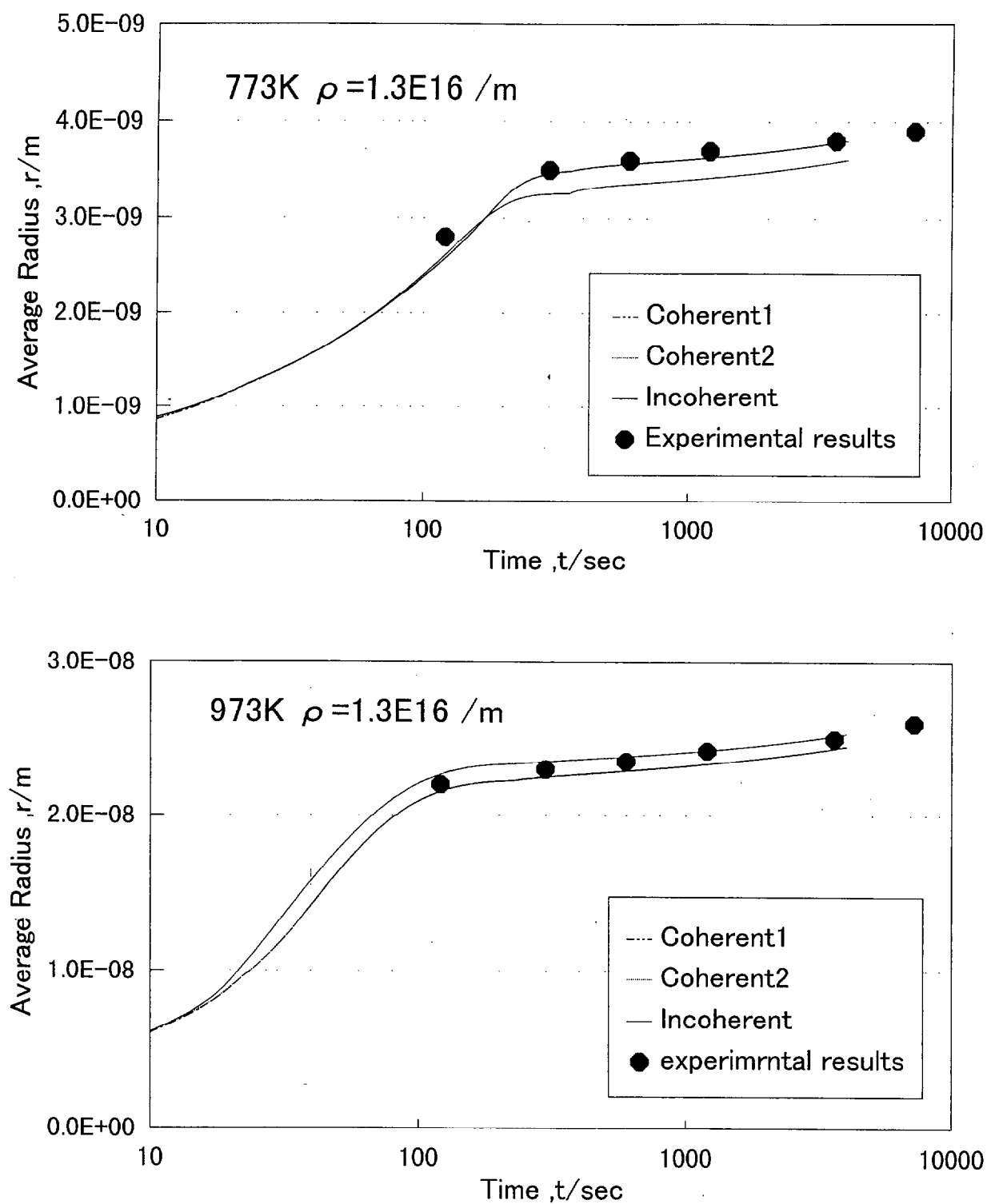


Fig.4-24 Relationship between calculated and experimental value of average radius of precipitates in Cu-Fe alloy.

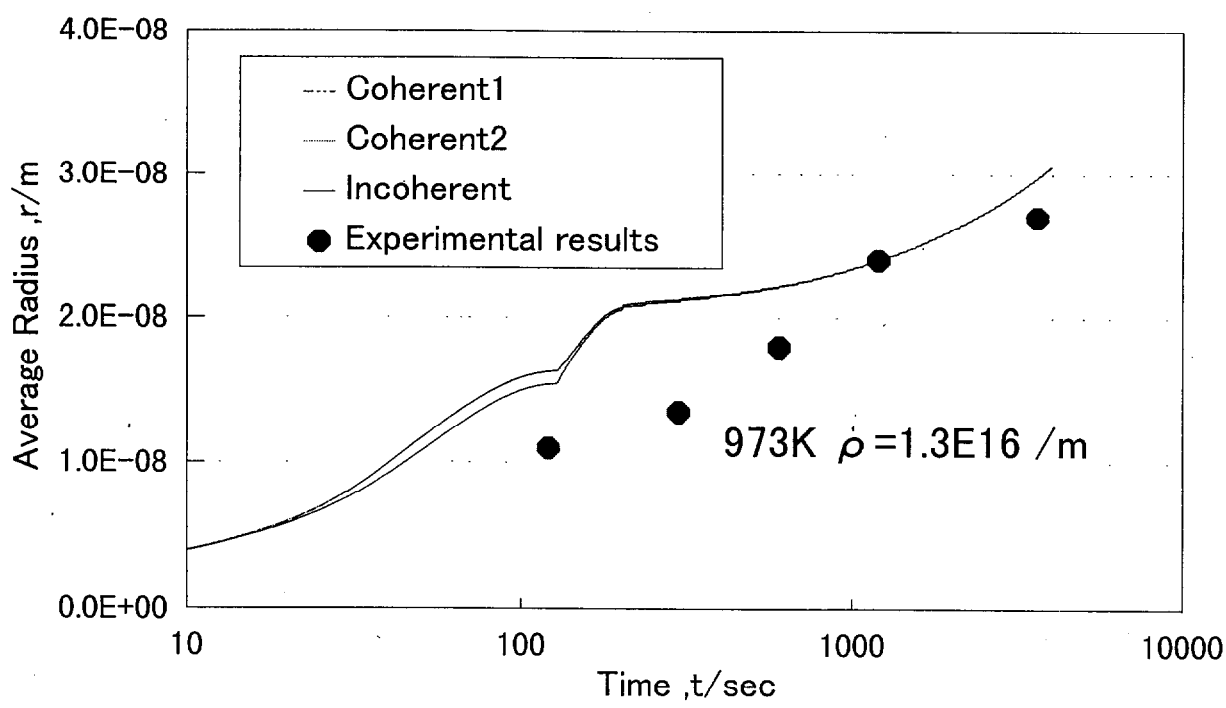
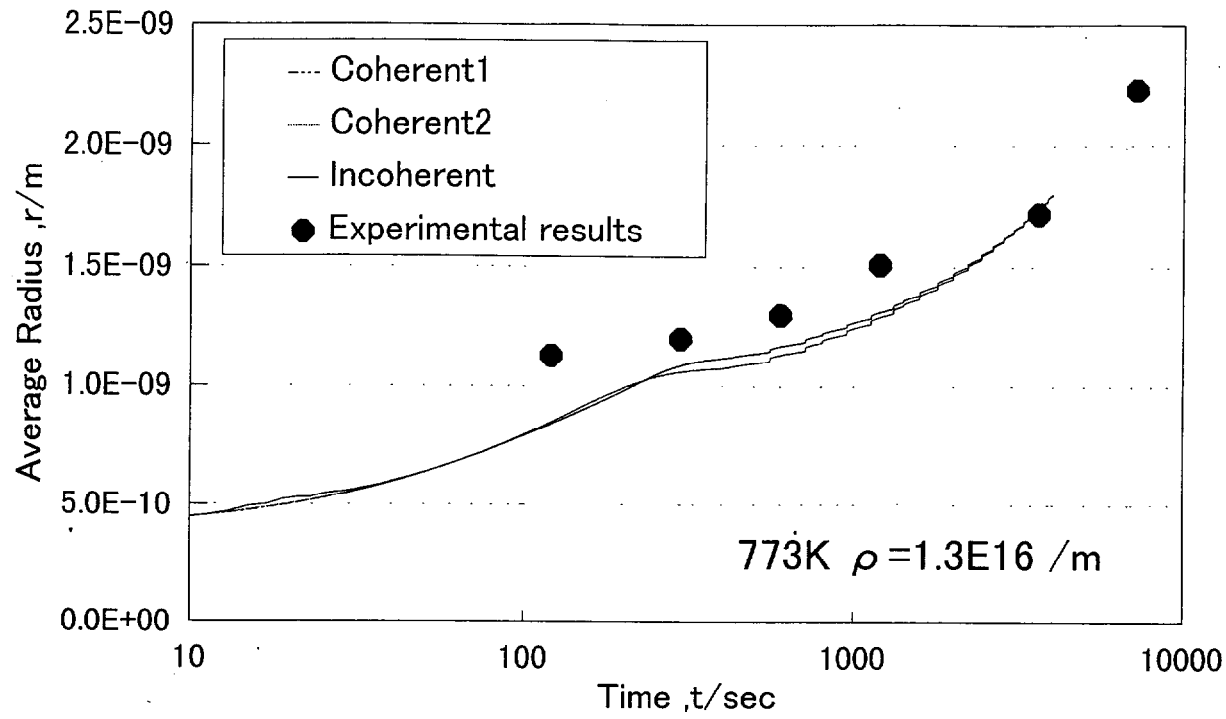


Fig.4-25 Relationship between calculated and experimental value of average radius of precipitates in Cu-Cr alloy.

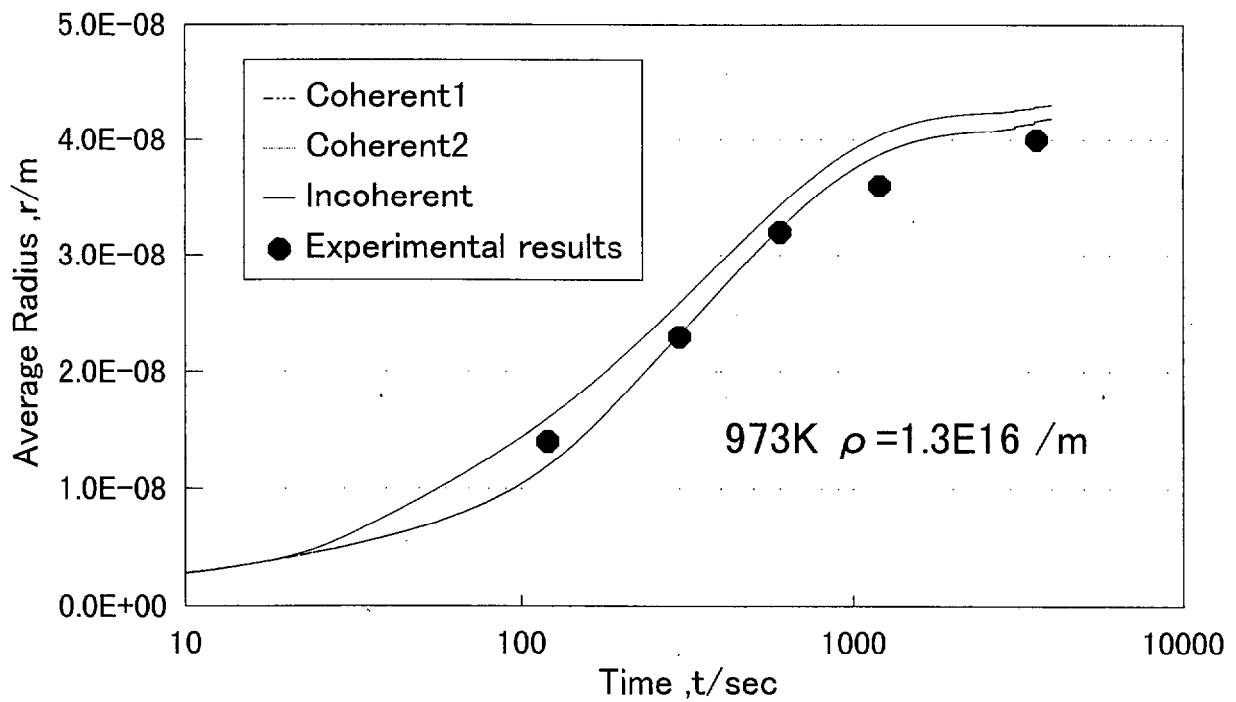
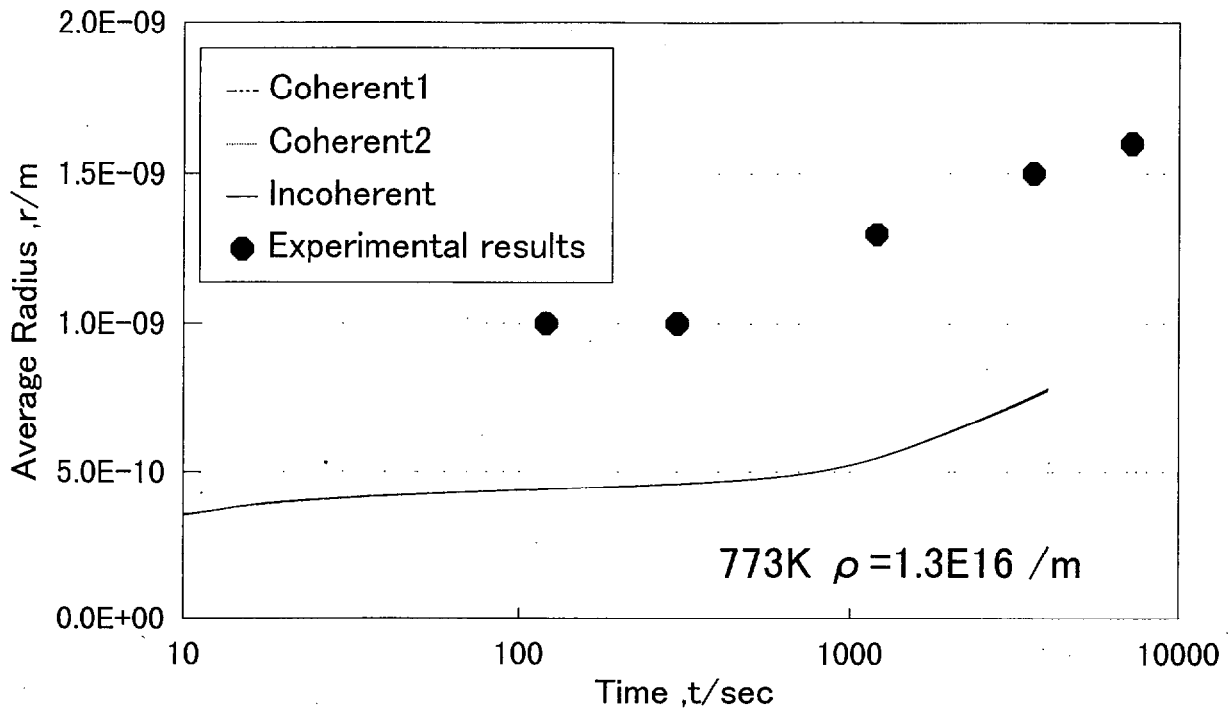


Fig.4-26 Relationship between calculated and experimental value of average radius of precipitates in Cu-Ni-Si alloy.

4. 小括

4-1. 熱間圧延工程における析出予測モデル

熱間圧延過程における析出量制御を行うことを目的として析出量予測モデルを開発し、その計算結果の妥当性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 熱間圧延過程における析出量変化を、等温過程における析出量変化データにより加算的手法を用いて、予測するモデルを作成した。予測モデルにおいては、温度変化による固溶限の変化、加工により導入される転位の影響についても考慮した。

(2) Cu-Fe合金、Cu-Cr-Sn合金、Cu-Ni-Si合金において、等温時効実験を行いJMAの式を用いて整理をおこない、予測モデルの計算に用いるパラメータを求めた。

(3) 各合金において、予測計算を行い、連続冷却実験よりもとめられた導電率変化と比較したところ、析出開始温度は実験結果と計算結果との間で一致し、析出量変化においても対応が見られた。

(4) 熱間圧延材における析出および組織状態を調べた結果、いずれの合金も再結晶組織を呈し、析出相の分布も均一であったことより、加工によって導入された転位の影響は小さいと考えられた。

(5) 熱間圧延材の導電率の予測計算を行い、実測値と対応させた結果、両者に良い一致が見られ、導電率、あるいは析出量の予測が可能であることが判った。

4-2. 冷間圧延、焼鈍工程における析出予測モデル

(1) 冷間圧延焼鈍工程におけるジューションプログラムを作成し、実用合金であるCu-Fe、Cu-Cr-Sn、Cu-Ni-Si合金に対して計算過程で用いるフィッティングパラメータを決定した。

(2) 各合金において、母相と析出相の界面の状態や析出相、再結晶粒の核生成挙動が異なるため、合金に応じてパラメータを決定した。

(3) 各合金において決定したパラメータを用いて、各種条件でジューション計算を行い、再結晶挙動においては、計算値と実験値との間に差が見られたが、析出挙動については実験値と計算値により対応が見られた。等温過程における析出、再結晶ジューションが可能である見通しが得られた。

4章文献

- (4-1) A. N. Kolmogorov: *Izv. Akad. Nauk. USSR-Ser. Matemat.*, 1 (1937), 355
- (4-2) W. A. Johnson, R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Engers*, 135 (1939), 416
- (4-3) M. Avrami: *J. Chem. Rhys.*, 7 (1939), 1103
- (4-4) J. W. Cahn: *Trans T. M. S. -A. I. M. E.*, 239 (1967), 610
- (4-5) E. B. Hawbolt et. al.: *Metall. Trans. A*, 16A (1985), 565
- (4-6) R. B. Nicholson: *Phase Transformation*, ASM, Metals Park, Ohio (1970), 269
- (4-7) 須藤ら: *金属組織学*, 丸善, 122
- (4-8) 藤原英道, 中野耕作, 佐藤力: *伸銅技術研究会誌*, 33 (1991), 106
- (4-9) D. Turnbull and J. C. Fisher: *J. Chem. Phys.*, 17 (1949), 71
- (4-10) N. F. Mott: *Proc. Phys. Soc.*, 60 (1948), 391
- (4-11) C. Zener: *Trans. AIME*, 175 (1948), 151
- (4-12) G. Grewal and S. Ankem: *Acta. Met.*, 38 (1990), 1607
- (4-13) J. M. Lifshiz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, 19 (1961), 35
- (4-14) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, 135 (1939), 2532
- (4-15) I. S. Servi and D. Turnbull: *Acta. Met.*, 14 (1966), 161
- (4-16) J. S. Langer and A. J. Schwarz: *Phys. Rev. A* 21 (1980), 948

5章 析出型銅合金の製造プロセスにおける材料特性の予測モデル

1. はじめに

析出型銅合金は、熱間圧延の後、冷間加工および焼鈍を繰り返すことによって製造されることが多く、再結晶や析出などの組織変化を伴い、導電率などの電気的特性と共に機械的特性が変化する。従って、工程設計を行う場合、焼鈍条件や冷間加工条件を決めるには、焼鈍あるいは加工を実際に行ったものにおいて特性評価を行い、その結果に基づき適正な工程条件を選定している。しかしながら、これらの手法を実施するためには、焼鈍・加工条件数と工程の数の積に相当するだけの実験を行う必要があり、最適条件を求めるためにはさらに細かい条件選定のための実験が必要とされる。析出型合金の電気的あるいは強度的特性は、材料の組織状態により決定されると考えられるため、まず組織変化のシミュレーション技術について検討し、組織パラメータ(析出物の分布状態、母相中の溶質固溶量、再結晶状態、平均結晶粒度)を計算的に求める手法を4章において示した。本章ではさらに、材料強度学に基づき金属組織状態より強度特性を予測する手段について検討したため、その結果について述べる。

2. 解析および実験方法

2-1. 析出型銅合金における強化機構について

金属材料の強度を固体強度学的に考えると、多くの強化機構が考えられるが、析出強化型の銅合金の強化機構として考えた場合、以下の4つのメカニズムが対象になると考えられる。(なお、転位が再配列化することによって起こる亜結晶粒微細化強化も強化機構のひとつと考えられるが、亜結晶粒強化と転位による強化を区別することは難しいため、転位による影響は加工硬化のみを対象とする。)

- ①加工硬化:母相中に転位が導入され、転位同志の相互作用によって生じる強化
 - ②析出硬化:時効析出相が転位の移動の際の障害となり強化される
 - ③結晶粒微細化強化:結晶粒径に応じて、転位の移動距離が変化するために生じる強化
 - ④固溶硬化:溶質元素が母相の結晶格子を歪ませるために転位の移動度を低下させる
- そこで、上記の強化機構による強化量を数式的に表すと以下ようになる。

①加工硬化(変形応力)⁽⁵⁻¹⁾

$$\sigma_w = \alpha \mu b \sqrt{\rho}$$

b :バースペクトル μ :剛性率 ρ :転位密度

また、変形応力 σ_w' には、

$$\sigma_w' = A \varepsilon_s^n \quad \varepsilon_s: \text{塑性加工歪} \quad n: \text{加工硬化指数}$$

という関係があるため σ_w が σ_w' に比例する場合には、 $\rho \propto \varepsilon^{2n}$ という関係が成り立つ。
従って、以下の式によって、加工硬化量を表すことができる。

$$\sigma_w = \alpha' \mu b \varepsilon^n \quad \alpha': \text{比例定数} \quad (5-1)$$

②時効硬化

I. 整合歪硬化 ⁽⁵⁻²⁾

$$\tau_{a1} = \alpha_c \cdot \varepsilon \cdot \mu (f \cdot r / b)^{1/2} \quad (5-2)$$

$$\varepsilon = |\delta| [1 + 2\mu(1 - 2\nu_p) / \mu_p(1 + \nu_p)]$$

$$\delta = (a_p - a) / a$$

ここで、 ε :ミスマッチ f :析出相体積分率 r :析出相平均半径であり、 α_c は2~3の値をとる。

II. せん断強化

1) order構造 ⁽⁵⁻³⁾

$$\tau_{a2} = \gamma / b \cdot (3\pi \gamma f \cdot r / 32 \Gamma)^{1/2} \quad (5-3)$$

γ :逆位相界面エネルギー

$$\Gamma_c = \alpha_s [1 + \nu - 3\nu(1 - \beta_c^2/3)] / (1 - \nu) \quad \cdots \text{刃状転位}$$

$$\beta_c = \sin(\theta_c/2) (=1: \text{純粋刃状転位})$$

$$\Gamma_s = \alpha_s (1 + \nu - \beta_c^2 \nu) / (1 - \nu) \quad \cdots \text{らせん転位}$$

$$\beta_c = \sin(\theta_c/2) (=0: \text{純粋らせん転位})$$

θ_c :転位と析出相からなる角度、 r_0 :転位の芯の半径

$$\alpha_s = \mu b^2 / 4\pi \cdot \ln(\Lambda / r_0) = 8.7 \times 10^{-10} \text{N}$$

$$\ln(\Lambda / r_0) = 4, \nu = 0.419, \gamma = 0.14 \text{J/m}^2, \mu = 42.1 \text{GN/m}^2$$

2) disorder構造 ⁽⁵⁻⁴⁾

$$\tau_{a2} = \mu b / r \cdot (3f/2\pi)^{1/2} (2r_s \tau_p / \mu b)^{3/2} \quad (5-4)$$

$$(0 \leq r_s \leq 0.32 \mu b / \tau_p)$$

$$\tau_{a2} = 1.6 / r (3f/2\pi)^{1/2} \cdot r_s \cdot \tau_p$$

$$(0.32 \mu b / \tau_p \leq r_s \leq 0.5 \mu b / \tau_p)$$

$$r_s = (2/3)^{1/2} \cdot r \quad \tau_p: \text{析出相の変形抵抗}$$

Ⅲ. ハ'イハ°ス機構強化 ⁽⁵⁻⁵⁾

$$\tau_{a3} = \mu b / \lambda \{1/2 \pi \phi \ln(\lambda/2b)\} \quad (5-5)$$

λ : 平均粒子間距離 $\phi = 1/2(1+\nu)(1-\nu)$

$$\lambda = (2\pi/3f)^{1/2} r$$

析出型合金の析出強化機構は、以上の3つのタイプが考えられ、析出相のタイプごとに以下のよう分類できる。

1) 整合析出相の場合、析出初期は歪強化もしくはせん断強化、析出後期段階は、ハ'イハ°ス機構による強化が起こると考えられる。

2) 半整合析出相は、析出初期は歪強化を起こすと考えられるが、析出相が非常に微細な時には、変形時に析出相のせん断が起こり得る可能性がある。一方析出後期段階では、ハ'イハ°ス機構による強化が起こると考えられる。

③ 結晶粒微細化強化 ⁽⁵⁻⁶⁾

$$\sigma_g = k_y d^{-1/2} \quad (5-6)$$

d : 結晶粒径 k_y : 定数

$$k_y = 2\gamma_c \cdot \alpha_g^2 / \beta \cdot \mu \cdot b^{1/2} / \gamma_i$$

γ_c : 臨界歪 β : 変形条件定数 γ_i : 積層欠陥エネルギー - α_g : 定数

④ 固溶強化 ⁷⁾

$$\tau_s = (\mu \varepsilon_b^{4/3} C/2) \{C^{2/3} (\ln C)^4/2\}^{1/3} \quad (5-7)$$

$$\varepsilon_b = 1/a (da/dC) \quad a: \text{格子定数}, C: \text{固溶元素量}$$

上記式によって求めることのできる強度は厳密には、転位の移動が起こり始める臨界値であるため、塑性変形が開始する強度特性、降伏強さに相当している。しかしながら、ほとんどの材料によって破断強度(引張強さ)と降伏強さには、強い相関関係があるため、相対的には引張強さと比較することも可能と考えられる。

2-2. 材料の実際における強度特性の求め方

2-1節に示した強化式を使って実際に強度を計算すると、実際の材料の強度 σ_1 は

$$\sigma_1 = (\sigma_0 + \sigma_w + k_1 \Sigma \tau) + k_y d^{-1/2} \quad (5-8)$$

σ_0 : 純銅単結晶の強度(降伏強さ)

で示される。この式の中では、結晶粒径の影響が他の強化機構に影響を与えないことを前提にしている。

冷間加工・焼鈍材では、金属組織的に再結晶部と未再結晶部に分かれていると考えられるため、

実際の材料強度 σ はそれぞれの強度の値を用いて複合則により計算できると考えられる。

$$\sigma = X \sigma_{\text{rec}} + (1-X) \sigma_{\text{nrec}} \quad (5-9)$$

ここで、 X :再結晶分率、 σ_{rec} 、 σ_{nrec} :再結晶部、未再結晶部の降伏強さである。

再結晶部、未再結晶部、それぞれ析出状態、転位密度などが異なると考えられるため、それぞれのパラメータを用いて計算する必要がある。

2-3. 評価方法

計算によって得られる計算強度と実験によって得られる引張強度特性とを70%的に対応させ、結果の評価を行うため、実用合金において、加工および熱処理を加えた試料を作製した。試料および実験工程を以下に示す。

2-3-1. 実験試料

試料としては、Cu-Fe系合金、Cu-Cr-Sn系合金、Cu-Ni-Si系合金の熱間圧延上がり材を用いた。試料の分析組成をTable 5-1に示す。

2-3-2. 実験工程

表面面削を行った試料を1223Kに加熱し、熱間圧延し4mm厚とし、酸洗、表面研磨を行った後、2mm厚まで冷間圧延した。これに1173Kにて60min溶体化処理を施したものを供試材とした。供試材には、0から80%の加工率で冷間加工を行った後、リトパスによって673Kから973Kにおいて120sから7200s時効処理を行い、氷水中に焼入れた。焼入れた試料から、引張試験用サンプルを作製し、引張強さ、降伏強さ、伸びを求め、等温強度特性変化曲線、加工硬化曲線を作製した。

2-3-3. 計算方法

強度予測モデルの妥当性を検証する上で、溶質固溶量、再結晶分率、および結晶粒度などの析出組織パラメータを実験値に基づき求めることもできるが、析出分布密度など直接測定することのできないものがあるため、強度計算に用いた析出状態および組織状態のパラメータは、4章に示した析出組織予測モデルに基づき計算し、溶質固溶量、析出相分布密度、析出相平均半径、平均結晶粒度、再結晶分率を決定した。溶質固溶量より固溶強化量、析出相分布状態から析出硬化量、平均結晶粒径より結晶粒微細化強化量を計算し、計算再結晶分率に従い、材料降伏強さは複合則を用いて計算した。

なお、各硬化量計算に先だって、硬化量計算パラメータの値を実験値もしくは文献データよりより決定した。

3. 結果および考察

3-1. 計算パラメータ

3-1-1. 加工硬化計算パラメータ

転位密度 ρ と加工歪 ε の関係については、

$$\varepsilon = \rho b x \quad (5-10)$$

b : H^+ -ガスベクトル x : 転位の平均移動距離

という関係があり⁽⁵⁻¹⁾, x は、転位サイズよりも大きくなるとは考えにくいため、サイズに相当すると考えると、純銅におけるサイズ d および加工歪量 ε との間には、 $d = k_e \varepsilon^{-m}$ ($k_e = 0.273 \times 10^{-6} [\text{m}]$, $m = 0.295$, 相関係数 $r = 0.992$, Sevillano. et. al⁽⁵⁻⁸⁾) の関係があることから、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (\rho b k_f)^{1/(1-m)} \quad (5-11) \\ &= k_e' (\rho)^{1.418} \quad k_e' = 1.227 \times 10^{-23} = 4.926 \times 10^{-10} \cdot b [\text{m}^2] \end{aligned}$$

$$\rho = 1/(k_f \cdot b) \varepsilon^{(1-m)} \quad (5-12)$$

析出相が存在する場合には、同じ歪を加えても転位の増殖は加速されると考えられるが、析出強化によって、転位の移動度の低下を考慮しているため、析出相がない場合を想定して考える。

また、高合金組成では、MurrとGrace⁽⁵⁻⁹⁾が示したように7/3黄銅の転位密度と有効歪との関係にほぼ比例関係にあり、これは転位がせを形成しづらいことに起因していると考えられる。経験式として扱うために直線回帰をおこなうと、式(5-13)のように表すことができる。

$$\varepsilon = 1.5597 \times 10^{-15} \cdot \rho [\text{m}^2] \quad (\text{相関係数 } r = 0.9896) \quad (5-13)$$

$$x = 6.11647 \times 10^{-6} [\text{m}] \quad b = 2.55 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

で表される。

また、圧延加工率 R と加工歪 ε とは以下の関係で表されるため、以下の結果が得られる。

$$R = 1 - \exp(-\varepsilon \cdot \sqrt{3}/2) \quad \varepsilon = 2/\sqrt{3} \cdot \ln(1+R/(1-R)) \quad (5-14)$$

$$= 1 - \exp(-k_e \cdot \rho^{1.418}) \quad k_e = 1.066 \times 10^{-23} [\text{m}^2] \quad \text{純銅型} \quad (5-14a)$$

$$= 1 - \exp(-k_p \cdot \rho) \quad k_p = 1.355 \times 10^{-15} [\text{m}^2] \quad \text{高合金型} \quad (5-14b)$$

$$\therefore \rho = (\ln(1/(1-R)))/k_e^{1/1.418} \quad (\text{純銅型})$$

$$= \ln(1/(1-R))/k_p \quad (\text{高合金型})$$

各種合金において、加工硬化パラメータは、実験により決定できるため、圧延加工率と機械的特性の変化の関係より決定した。その結果をTable 5-3に示す。

引張強さから求めた加工硬化指数は、0.5~0.6程度の値を示し、降伏強さから求めた加工硬化指数は、0.25~0.35程度の値を示している。いずれの合金も純銅系であるため、 $\rho \propto \varepsilon^{(1-m)}$ が成り

立つとすれば、 $\sigma \propto \sqrt{\rho}$ の関係から加工硬化指数 n は $(1-m)/2$ に相当するはずであり、 m は 0.295 であるから、 n は 0.35 となる。この値は降伏強さより求めた加工硬化指数と対応しているため、加工硬化指数の整理は、降伏強さによって行う必要があることがわかる。

3-1-2. 析出強化計算パラメータ

析出硬化パラメータは、各析出硬化メカニズムによってことなるが、それぞれの析出機構について述べる。

1) 整合歪硬化

歪硬化では、ミズフィットおよび定数項である α_c の決定が必要である

$$\varepsilon = |\delta| [1 + 2\mu(1 - 2\nu_p)/\mu_p(1 + \nu_p)]$$

$$\delta = (a_p - a)/a \quad a: \text{母相格子定数} \quad a_p: \text{析出相格子定数}$$

$$\varepsilon: \text{ミズフィット} \quad f: \text{析出相体積分率} \quad r: \text{析出相平均半径}$$

$$\alpha_c = 2 \sim 3 \quad (3: \text{Gerold, Haberkorn})$$

2) せん断強化

① order 構造

$$\tau_{a2} = \gamma/b \cdot (3\pi \gamma f \cdot r / 32 \Gamma)^{1/2} \quad (5-3)$$

$$\gamma: \text{逆位相界面エネルギー}$$

$$\ln(\Lambda/r_0) = 4, \quad \nu = 0.419, \quad \gamma = 0.14 \text{ J/m}^2 (\text{Ni}_3\text{Al})$$

$$\Gamma_c = \alpha_s \quad (\theta_c = \pi)$$

$$\Gamma_s = \alpha_s(1 + \nu)/(1 - \nu) = 2.4423 \cdot \alpha_s \quad (\theta_c = \pi)$$

$$\alpha_s = \mu b^2 / 4\pi \cdot \ln(\Lambda/r_0) = 8.7 \times 10^{-9} \text{ N}$$

② disorder 構造

τ_p (析出相の変形抵抗) が未知パラメータであるが、Fe および Cr は、ハルバース材としての変形抵抗にて代用できると考えられる。

また、 $0.32 \mu\text{b} / \tau_p$ は、 $3.43 \times 10^{-11} \sim 1.26 \times 10^{-10} [\text{m}]$ で、明らかに $r_s > 0.32 \mu\text{b} / \tau_p$ と考えられるため、以下の式によって計算する。

$$\tau_{a2} = 1.6(3f/2\pi)^{1/2} \cdot r_s \cdot \tau_p \quad (0.32 \mu\text{b} / \tau_p \leq r_s \leq 0.5 \mu\text{b} / \tau_p)$$

3) ハルバース機構

$$\phi = 1/2(1 + \nu)(1 - \nu) \quad \nu = 0.419$$

$$= 0.412$$

文献値および外挿値を総合したものを Table 5-1～5-3 に示す。

3-1-3. 結晶粒微細化強化計算パラメータ

結晶粒径と結晶粒径微細化強化量とは、Hall-Petchにより、式(5-6)によって表されている。

$$\sigma_g = k_y d^{-1/2} \quad (5-6)$$

d は結晶粒径、 k_y は定数である。ここで、 k_y は比例常数項であり、以下のようにによって表される。

$$k_y = 2 \gamma_c \cdot \alpha_g^2 / \beta \cdot \mu \cdot b^{1/2} / \gamma_i$$

γ_c : 臨界面積 β : 変形条件定数 γ_i : 積層欠陥エネルギー - α_g : 定数

結晶粒微細化強化については、材料定数 k_y が求められれば計算できる。山根ら⁽⁵⁻¹⁰⁾の報告では、純銅で $3\text{N/mm}^{3/2}$ であり、合金化することにより、積層欠陥エネルギーが低下し、 k_y の値が増加すると考えられているがCu-Fe合金およびCu-Cr-Sn合金では、添加元素量自体が少ないため、 $3\text{N/mm}^{3/2}$ に近い値を示している。Cu-Ni-Si合金では、合金成分が多いため、 $3 \sim 10\text{N/mm}^{3/2}$ の値を取っていると考えられるため、 $10\text{N/mm}^{3/2}$ という値を仮定する。

3-1-4. 固溶強化計算パラメータ

$$\tau_s = (\mu \varepsilon b^{4/3} C / 2) \{C^{2/3} (\ln C)^4 / 2\}^{1/3} \quad (5-7)$$

$$\varepsilon_b = 1/a (da/dC)$$

ここで、 a は格子定数、 C は固溶元素量である。

固溶強化においては、 da/dC を決定すると計算できる。 da/dC の値については、Table 5-4(a), (b)の様な値が報告されている。⁽⁶⁻¹¹⁾ Table 5-4の値に基づいて計算した ε_b をTable 5-5に示す。

固溶成分における強化量 τ_s は、それぞれ以下ようになる。

$$\text{Cu-Fe } 0.466\text{at\%Zn } 0.29\text{at\%Sn } \tau_{zn}=5.214\text{N/mm}^2 \quad \tau_{sn}=22.947\text{N/mm}^2 \quad \tau_s=28.161\text{N/mm}^2$$

$$\text{Cu-Cr-Sn } 0.204\text{at\%Zn } 0.13\text{at\%Sn } \tau_{zn}=2.080\text{N/mm}^2 \quad \tau_{sn}=8.606\text{N/mm}^2 \quad \tau_s=10.686\text{N/mm}^2$$

$$\text{Cu-Ni-Si } 0.047\text{at\%Mn } \tau_{mn}=1.002\text{N/mm}^2 \quad \tau_s=1.002\text{N/mm}^2$$

3-2. 強度計算のルチン

実際に上記の式およびパラメータを使って、計算を行う場合、計算のフローチャートをFig. 5-1に示す。組織状態をそのまま入力し計算するモードと組織シミュレーション計算結果を読み込み、それに基づいて計算するモードを作製した。

3-3. 実測値と計算値との比較

Fig. 5-2から5-4に各合金において、転位 ρ を $1.3 \times 10^{16}/\text{m}^2$ として析出、組織計算を行い、その値を用いて強度計算したときの結果と圧延率50%として673~973Kで焼鈍したときの降伏強さ変化を合わせて示す。

実験結果と計算結果を比較すると、比較的低温条件では、母相が整合歪によって強化すると考えられるため、整合歪強化機構による計算結果と一致しているが、高温条件では、析出相が大きくなりせん断できなくなるため、ハイス機構による計算結果とほぼ一致している。また、実際に作用する析出強化メカニズムは、計算で得られた強度最小値になると仮定して、Fig. 5-5に計算結果と実験結果の対応を示す。Cu-Cr-Sn合金においては、絶対値としてもほぼ対応した結果が得られている。一方Cu-Fe合金では、強度変化が他の合金系に比べて小さいという点では、実験値と計算値は一致しているが、計算値において強度の上昇が予測されているのに対し、実験値では軟化しているため計算結果と実験値に違いが見られる。この理由として、組織シミュレーション計算上では、回復の影響は小さいとして扱っていることなどが考えられるため、強度変化の小さい領域での強度シミュレーションでは、組織パラメータのより詳細な取扱いが必要になると考えられる。Cu-Ni-Si合金では、再結晶分率の組織予測結果がずれている領域で、強度計算においても計算値と実測値のずれが観察される。再結晶分率についての計算値と実測値のずれについては、4章においても示したように、計算で用いた析出物による粒界ピンニングモデルの適用できる範囲が限定され、実際の挙動と十分にあっていない条件が存在していることによると考えられ、強度予測モデルをより汎用的なものとするためには、析出組織予測モデルにおける粒界ピンニングモデルの厳密な取り扱いが今後の課題となる。

Table 5-1 Chemical composition of Cu-Fe, Cu-Cr and Cu-Ni-Si alloy:
(mass%)

	Fe	Cr	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	P
Cu-Fe	1.002	0.006	—	—	0.542	0.479	—	0.025
Cu-Cr-Sn	0.005	0.255	—	—	0.242	0.210	—	0.001
Cu-Ni-Si	0.002	0.003	2.514	0.561	0.001	0.003	0.041	0.001

(mol%)

	Fe	Cr	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	P
Cu-Fe	1.141	0.007	—	—	0.290	0.466	—	0.051
Cu-Cr-Sn	0.006	0.312	—	—	0.130	0.204	—	0.002
Cu-Ni-Si	0.002	0.004	2.697	1.258	0.0005	0.003	0.047	0.002

Table 5-2 Value of work-hardening parameters.

	A(as) (N/mm ²)		A(773K) (N/mm ²)		A(973K) (N/mm ²)		n	
	σ T. S.	σ Y. S.	σ T. S.	σ Y. S.	σ T. S.	σ Y. S.	σ T. S.	σ Y. S.
Cu-Fe	143.35	307.89	160.69	329.91	157.18	322.59	0.623	0.272
Cu-Cr-Sn	122.24	279.77	123.36	234.33	123.59	244.05	0.625	0.248
Cu-Ni-Si	185.27	332.44	164.13	342.94	158.80	278.85	0.493	0.344

Table 5-3 Value of mechanical dynamic parameters, (a)elastic modulus,(b)constant of strength calculation.

(a) Value of mechanical dynamic properties

Alloy	Phase	μ GN/m ²	ν	νp	ε	μp GN/m ²
Cu-Fe	γ -Fe	42.1	0.419	0.4	-0.0097	54.7
Cu-Cr-Sn	Cr	42.1	0.419	0.4	0.025	70
Cu-Ni-Si	Ni ₂ Si	42.1	0.419	0.4	0.030	100

Table 5-3(b) Value of Parameters

Alloy	Phase	αc	αs (N)	Γe (N)	Γs (N)	τ N/mm ²
Cu-Fe	γ -Fe	3	8.7×10^{-9}	8.7×10^{-9}	2.12×10^{-8}	400
Cu-Cr-Sn	Cr	3	8.7×10^{-9}	8.7×10^{-9}	2.12×10^{-8}	600
Cu-Ni-Si	Ni ₂ Si	3	8.7×10^{-9}	8.7×10^{-9}	2.12×10^{-8}	800

Table 5-4 Value of da/dC in various alloying elements.(nm/mol fraction)

	da/dC		da/dC		da/dC		da/dC		da/dC
Ti	0.1617	Sb	0.1083	Sn	0.1018	In	0.0939	Cd	0.085
Mg	0.0618	Au	0.0539	Ag	0.057	Pt	0.0372	Cr	0.0308
Pd	0.0336	Al	0.025	Ge	0.0356	Mn	0.0361	Ga	0.0283
Zn	0.0217	Si	0.0072	Fe	0.0072	Ni	-0.0083	P	0.0150

Table 5-5 Value of ϵ_b in various alloying elements.

	ϵ_b		ϵ_b		ϵ_b		ϵ_b		ϵ_b
Ti	0.4474	Sb	0.2996	Sn	0.2816	In	0.2598	Cd	0.2352
Mg	0.1710	Au	0.1491	Ag	0.1576	Pt	0.1029	Cr	0.0852
Pd	0.0930	Al	0.0692	Ge	0.0985	Mn	0.0999	Ga	0.0783
Zn	0.0600	Si	0.0199	Fe	0.0199	Ni	-0.0230	P	0.0415

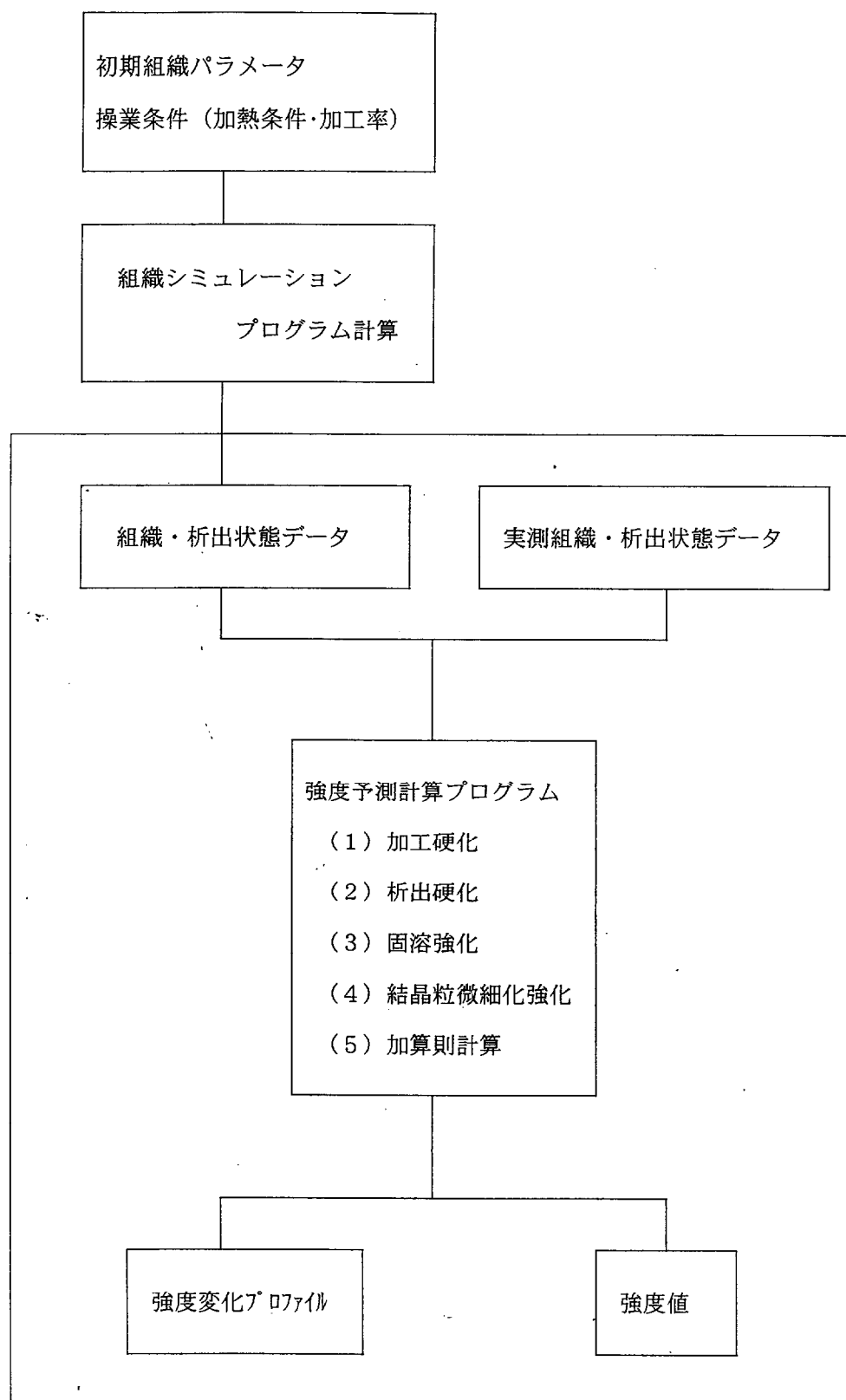


Fig.5-1 Flow chart of simulational calculation of mechanical property in precipitate hardened copper alloys.

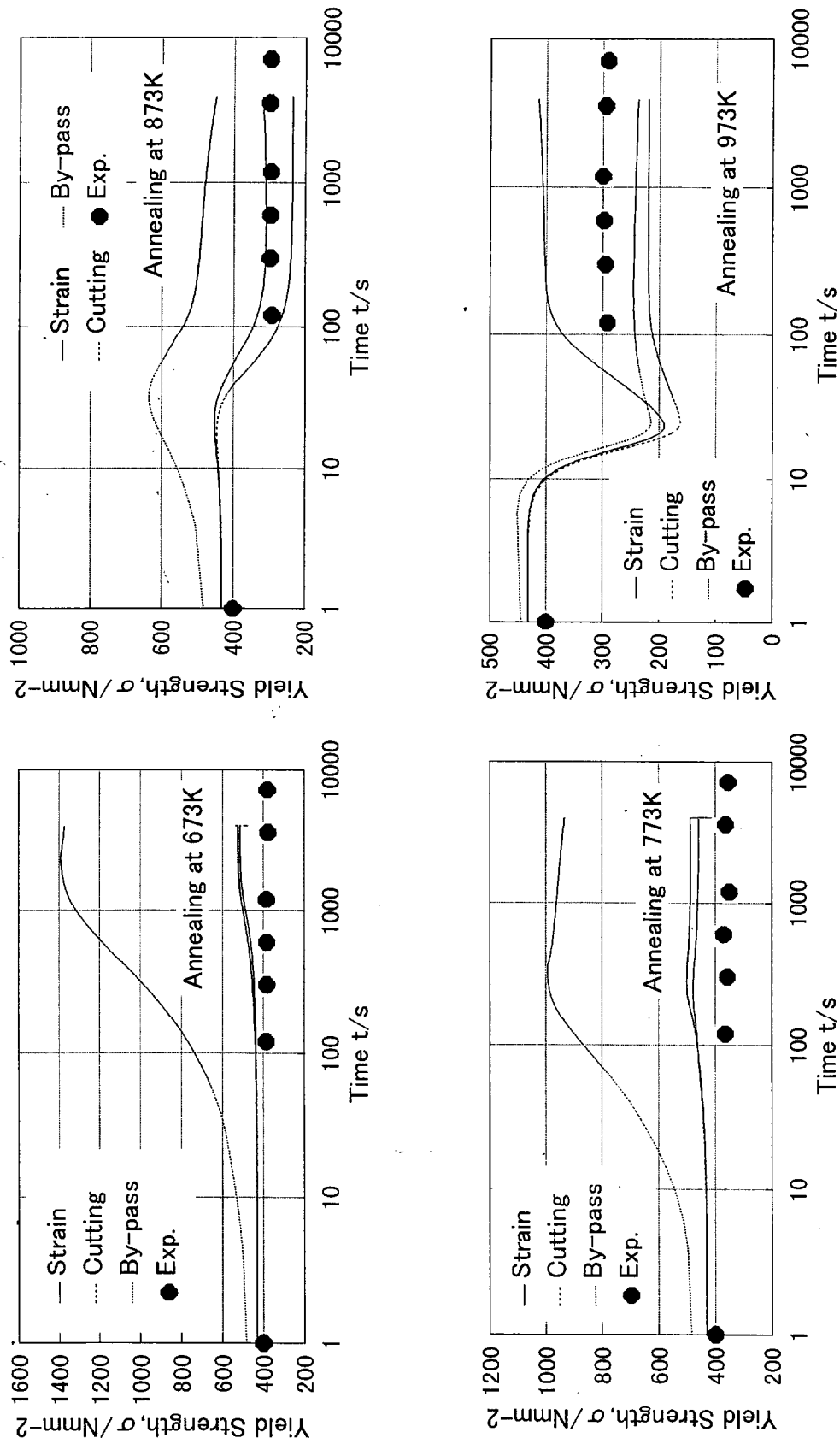


Fig.5-2 Calculated and experimental results of yield strength at (a)673K, (b)773K, (c)873K and (d)973K in Cu-Fe alloy.

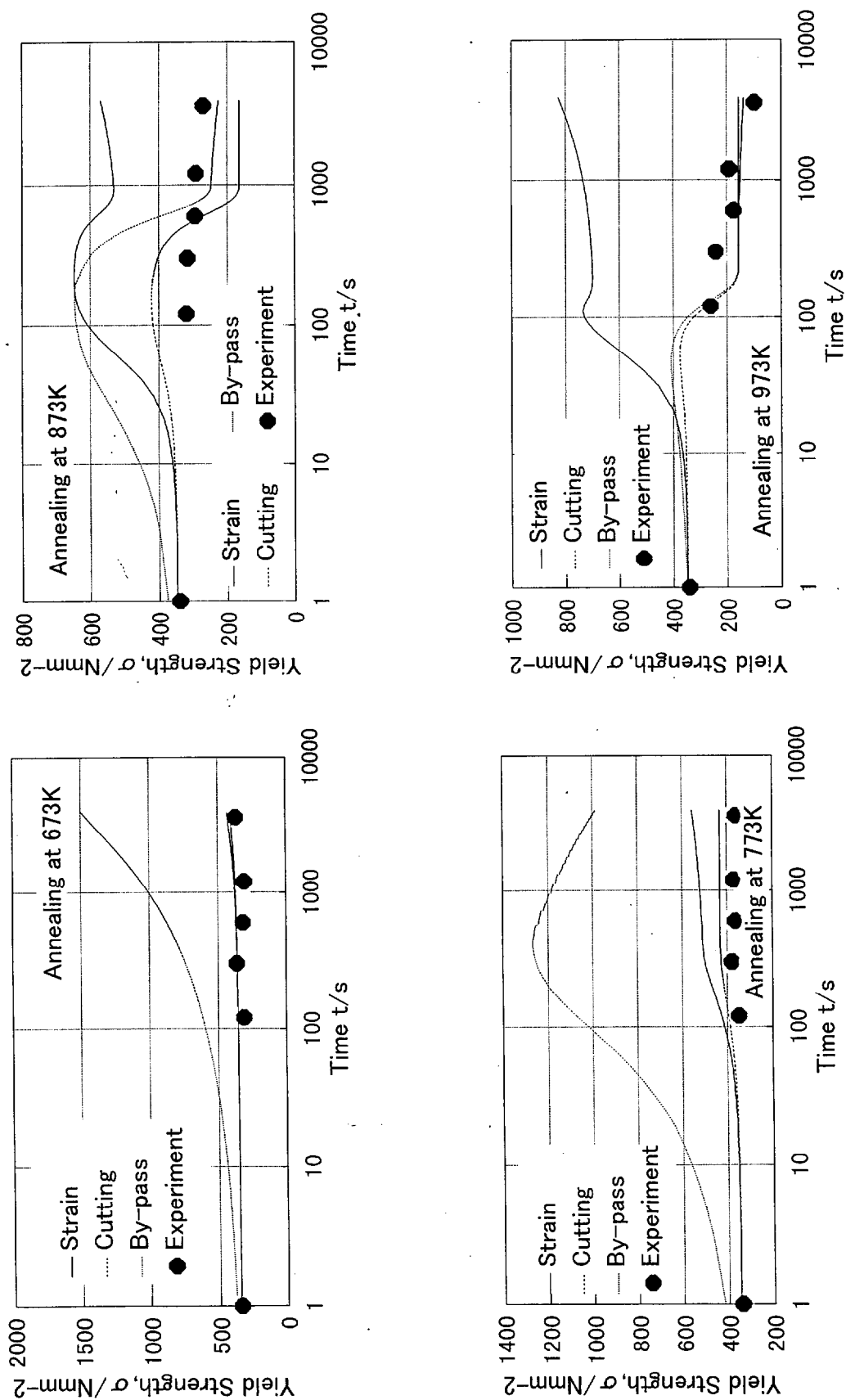


Fig.5-3 Calculated and experimental results of yield strength at (a)673K, (b)773K, (c)873K and (d)973K in Cu-Cr alloy.

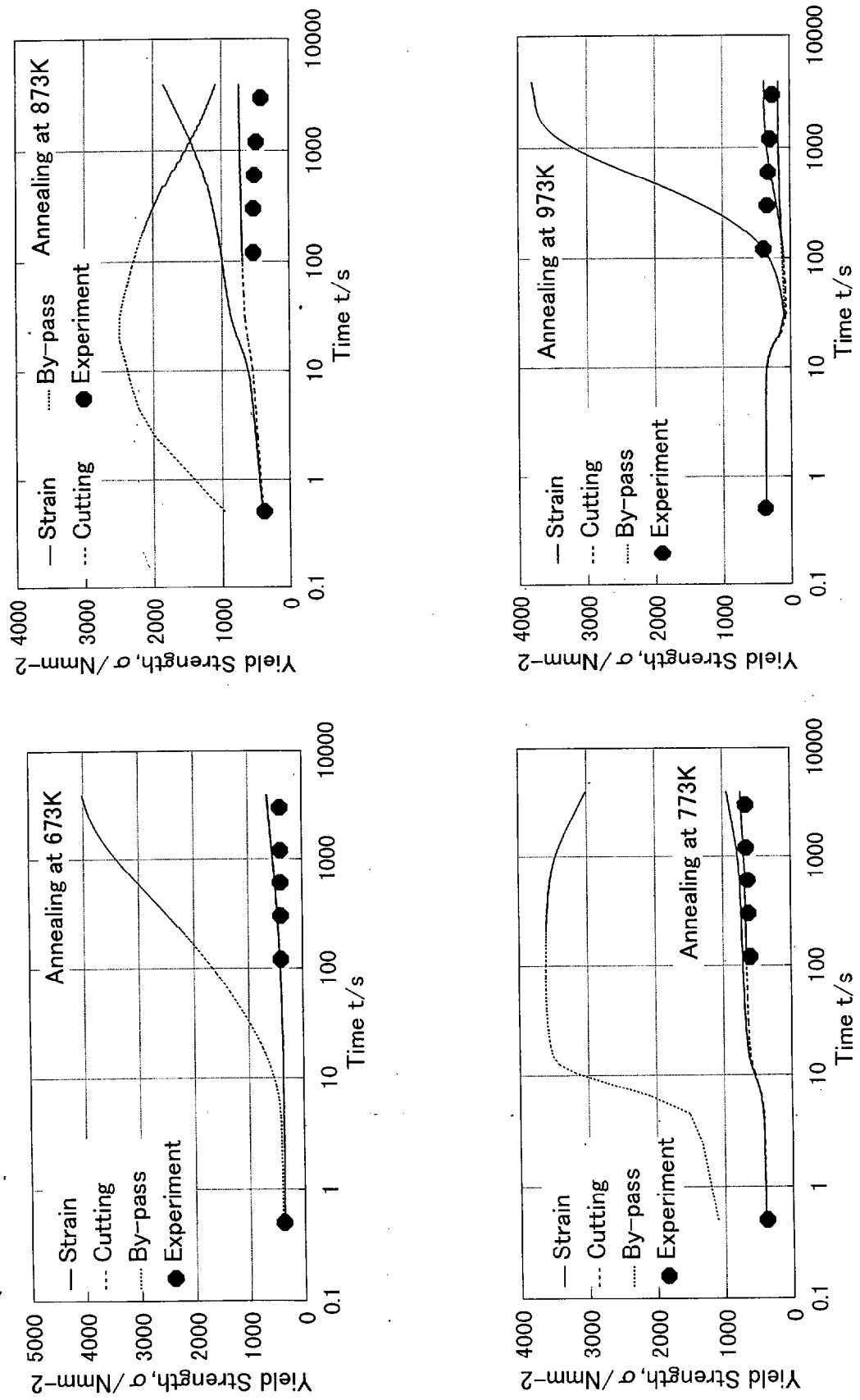


Fig.5-4 Calculated and experimental results of yield strength at (a)673K, (b)773K, (c)873K and (d)973K in Cu-Ni-Si alloy.

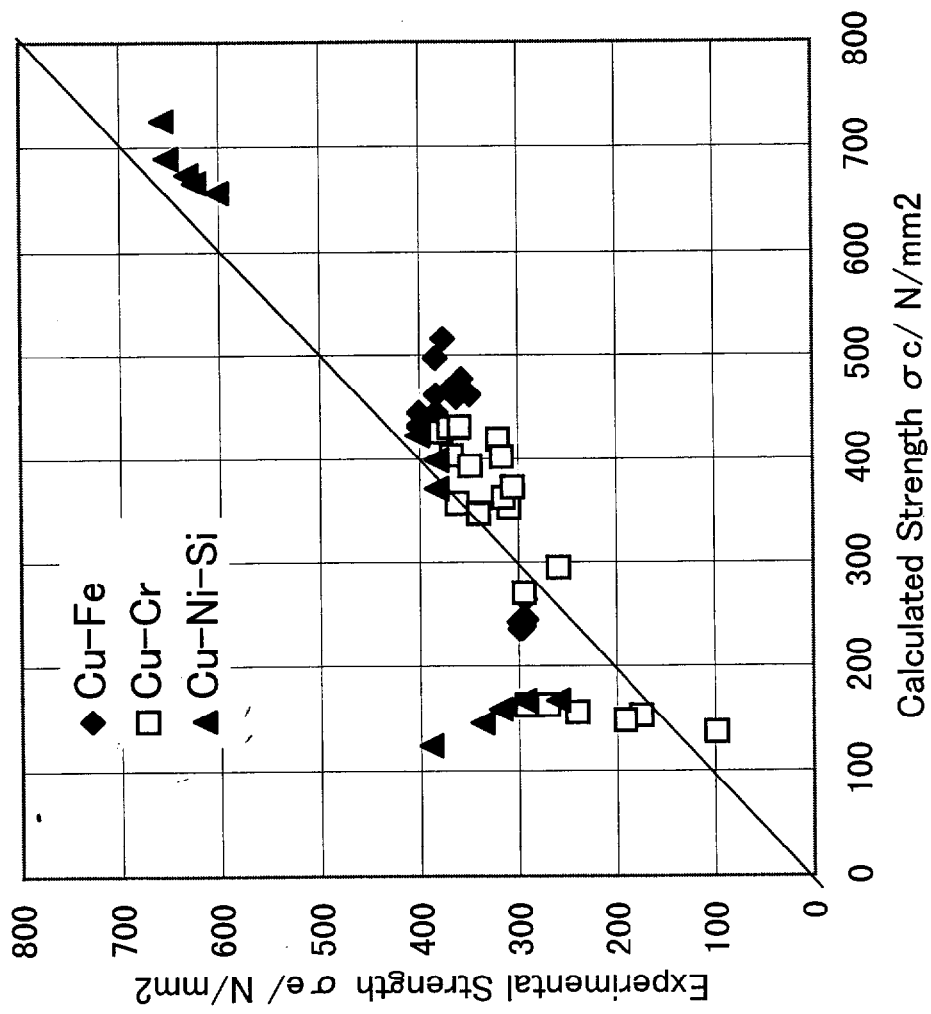


Fig.5-5 Relationship between calculated strength and measured strength.

4. 小括

材料強度学に基づき組織シミュレーション計算などから得られる金属組織状態より強度特性を予測する手段について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 析出型銅合金の強度特性を1)加工硬化、2)析出硬化、3)結晶粒微細化強化、4)固溶強化の強化量より、再結晶部、未再結晶部においてそれぞれ計算し、複合則を用いて算出する計算方法についての基本的な考え方を集約した。

(2) 純銅および黄銅の加工硬化データより、加工歪と導入転位密度の関係についてまとめを行い、圧延率 R と転位密度 ρ の関係を

$$\begin{aligned}\rho &= (\ln(1/(1-R))/k_e)^{1/1.418} & k_e &= 1.066 \times 10^{-23} [\text{m}^2] & (\text{純銅型}) \\ &= \ln(1/(1-R))/k_p & k_p &= 1.355 \times 10^{-15} [\text{m}^2] & (\text{高合金型})\end{aligned}$$

の関係で表すことができた。これによって、加工硬化に関して実験値と計算値の対応が可能となった。

(3) 各種文献に基づき、析出硬化、結晶粒微細化強化、固溶強化計算に必要とされるフィッティングパラメータを決定し、数値的に強度値を得ることが可能となった。

(4) 冷間加工・焼鈍過程における降伏強さと析出・組織シミュレーション結果によって得られた析出・組織状態に基づいた強度計算値を比較した結果、Cu-Cr-Sn合金とCu-Ni-Si合金では、比較的良い対応が見られた。Cu-Fe合金では、焼鈍過程における強度変化が小さいという点での傾向は、一致しているが、計算値と実験値との間に違いが見られた。強度変化の小さい場合のシミュレーションでは、転位の回復などの影響を十分に考慮する必要があると考えられる。

5章文献

- (5-1) A. Seeger: Handbucher Physik, Ed. by S. Flugg, (1958), 41, Springer Verlag.
- (5-2) V. Gerold, H. Haberkorn: Phys. Status Solidi, 16(1966), 675.
- (5-3) Guyot: Phil. Mag., 24(1971), 987.
- (5-4) L. M. Brown: Proc. 5th Conf. on the Strength of Metals and Alloys, Ed. by P. Haasen et. al., (1979), 1551, Pergamon Press.
- (5-5) J. L. Strudel: Physical Metallurgy II, Ed. by R. W. Cahn, P. Haasen, (1983), 1421, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam.
- (5-6) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 173(1953), 25.
- (5-7) R. Labusch: Acta Met., 20(1972), 917.
- (5-8) J. G. Sevillano, P. Van Haute and E. Aernoud: Press in Materials Science, Ed. by Christian, Haasen and Masalski, 25(1981), 69, Pergamon Press, Oxford.
- (5-9) L. E. Murr, F. I. Grace: Trans. AIME, 245(1969), 2225.
- (5-10) 山根ら: 伸銅技術研究会誌, 16(1977), 83.
- (5-11) R. L. Fleischer: Solid Solution Hardening(The Strengthening of Metals ed. by D. Peckner), Rein hoed, (1964), 93.

6章. 結晶学方位関係を考慮した析出型銅合金の設計

1. はじめに

4章および5章の取り組みによって、合金系を決定すれば合金の時効硬化特性および再結晶抑制効果を生かした最適工程設計が可能であることを述べた。1章において示した既存合金系⁽⁶⁻¹⁾において、4章に示した析出組織予測モデルおよび5章に示した強度予測モデルを用いて工程を最適化することにより、高強度化することを期待することも可能であるが、目まぐるしい電子機器用銅合金銅合金に対する更なる高強度化のニーズの変化に対応するためには、プロトタイプ最適化技術と一体化した新規合金系の探索を進める必要性が大きくなってきた。従来、合金開発に対してなされてきた取り組みは、合金状態図によって得られる析出成分固溶限の温度依存性に基づき、合金系を選定し、実験的に特性を評価することによって、合金成分を決定することが一般的であり、合金強度を決定づける析出相の結晶構造、析出状態自体に注目してなされた合金設計は少ないのが現状である。また、実際には実験的な手法を用いたアプローチによって合金系を選定する場合、3元系合金で2400通り以上の組み合わせがあり、最適な合金系の選定は実質上不可能と考えられる。

そこで、新しい合金系へアプローチの手段として、析出硬化に寄与する析出相の結晶構造に注目し、析出強化相として存在しうる合金系の選定および析出相存在状態の予測を行う手法について検討し、さらに、析出硬化理論に基づくアプローチから、析出強化能を予測することによって、より高強度型の合金系に絞り込む合金設計技術について検討した。本章では、合金設計技術の考え方およびその妥当性についてまとめた。

2. 実験および解析方法

2-1. 母相中での析出相存在状態の予測計算法

母相中での析出相存在状態は、析出相のサイズ、分布密度および析出相と母相との界面状態によって特徴づけることができる。析出相サイズおよび分布密度は合金成分濃度および時効条件によって決定されるため、合金設計における合金系の選定では、むしろ析出相と母相の界面状態が重要なパラメータとなり、母相と析出相との間の晶癖面に注目する必要がある。

晶癖面の計算を行う場合の条件として、晶癖面における原子配列周期が、析出相と母相との間で一致していることが必要条件となるが、界面の安定性まで踏み込んで考える場合には、晶癖面上での原子結合状態つまり化学的界面エネルギー γ の大きさと母相および析出相のミスマッチにより生じる歪み $\epsilon = \frac{a_p - a_m}{a_m}$ (6-2), (6-3)に注目する必要がある。

しかしながら、界面エネルギー γ 値を低く保つためには、原子配列周期の一致は最低限満たされなくて条件となるため、母相と析出相との間に晶癖面が存在しうる化合物を選定する場合には、必要条件として原子配列の整合性に注目すればよいと考えられる。

次に、化合物側の結晶構造に注目すると、母相の結晶対称性から考えて、比較対称性の高い結晶系に限定され、1) 立方晶(Cubic)、2) 正方晶(Tetragonal)、3) 斜方晶(Orthorhombic)、4) 六方晶(Hexagonal)の結晶系において整合性が得られやすいと考えられる。さらに従来開発された析出型銅合金における析出相も上記4つの結晶系に限定されていることから、これらの結晶系の中から析出強化相になり得る化合物を選定する。

1) 立方晶における考え方

立方晶系の析出相を考えた場合、母相と同じ結晶系であるために、基本面同志の方位関係が、 $(001)_{Cu} // (001)_{p.p.}$, $[100]_{Cu} // [100]_{p.p.}$ で存在すると考えられる。その場合、

①析出相の構造の基本が面心構造であること

②析出相の格子定数が母相の整数倍に近い(ミスマッチ $|\delta| < 4\%$)ことが必要と考えられる。その関係を式で示すと式(6-1)のようになる。

$$a_{p.p.} = \{a_{Cu}(1 + \delta)\} \cdot n \quad (6-1)$$

ここで、 $a_{p.p.}$ は析出相の格子定数であり、 a_{Cu} はマトリックスである銅の格子定数、 n は整数である。

2) 正方晶および斜方晶における考え方

晶癖面を求めるのには、その面に含まれる母相側の2つの方向ベクトルの決定が必要であり、析出相の基本面間隔の単位ベクトルと母相側の界面に含まれる方位ベクトルにおいてフィッティング計算を行う手順を伴う。その手法を模式的に示したのがFig. 6-1である。計算手順の詳細を示すと以下のようになる。

①化合物の少なくともひとつの格子定数が母相のある面間隔の整数倍に近いこと(ミスマッチ $\delta < 4\%$)が必要であり、その条件を満たす面に垂直な方向ベクトルと化合物相のひとつの格子軸を回転軸(pole)とする。この時点で、晶癖面に含まれる母相側の1つのベクトルが決定される。

②上記した母相面上に存在する原子のひとつを原点とした回転軸(たとえば化合物のa軸)を中心として化合物の単位胞を回転させた時に、化合物相のその他の格子点(例えばbもしくはc軸上の原子点)が母相の低指数面に存在する原子点と一致もしくは非常に近い(ミスマッチ $\delta < 4\%$)とすれば、上記した化合物の2軸によって形成される面がそれぞれ母相および析出相の晶癖面となり方位関係を決定する事ができる。

具体的な計算式を考える場合、母相の回転軸をあらかじめ決めておく必要がある。この場合、非常に重要なことは、回転軸に垂直な方向に低指数ベクトルが存在している必要があることである。なぜならば、フィッティング計算を行う面が高指数面である場合には、原子密度が小さくなり、半整合面を想定した場合に、界面での結合欠損が多くなり、界面エネルギー的に安定でなくなるためである。回転軸の母相の方向ベクトルとしては、無限存在するが、指数の中に0が含まれる場合には、その垂直方向に必ず低指数ベクトルが存在するため、まず、これらを基本にして考える必要がある。上記の関係を回転軸[001]、[011]について表わすと以下のようなになる。

I) (001)面に垂直な回転軸[001]を考える場合

方向ベクトルは、 $[a \ b \ 0] = (n_1[0.5 \ 0.5 \ 0] + n_2[0.5 \ -0.5 \ 0])$ のような関係で表される。

ここで、 $n_1 + n_2$ は偶数である必要がある。原子間隔は、式(6-2)で計算できる。

$$d_{Cu} = d_{100} \{1/2(n_1^2 + n_2^2)\}^{1/2} \quad (6-2)$$

また、フィッティングの条件は式(6-3)で示され、

$$a_{p.1} = d_{Cu}(1 + \delta) \cdot n \quad (6-3)$$

予想される晶癖面の面指数は(b a 0)となる。

II) (011)面に垂直な回転軸[011]を考える場合

方向ベクトルは、 $[a \ b \ b] = (n_1[1 \ 0 \ 0] + n_2[0 \ 0.5 \ 0.5])$ のような関係で表される。

ここで、 n_1 は整数、 n_2 は偶数である必要がある。

原子間隔は、式(6-4)で計算できる。

$$d_{cu} = d_{100} \{ (n_1^2 + 1/2n_2^2) \}^{1/2} \quad (6-4)$$

また、フィッティングの条件は式(6-5)で示され、

$$a_{p.1.} = d_{cu} (1 + \delta) \cdot n \quad (6-5)$$

予想される晶癖面の面指数は、(2b a a)となる。

上記2つの関係によって(b a 0)、(2b a a)の関係で示される面指数に属する母相面に整合な関係をもつ相の選定を行うことができる。また、先述したように、さらに高指数面について、上記関係を展開していくこともできるが、晶癖面となりうる原子面密度が、低くなるため、本報では2つの方向ベクトルに絞って解析を行った。

3) 六方晶における考え方

六方晶系の場合には、方位関係は原子面積層周期および原子面密度の面から考えて、(111)_{cu}//(0001)_{hex}となると考えられ、母相の(110)面の間隔(銅の場合0.256nm)と化合物のa軸およびb軸の長さが近いものにおいて部分整合状態が得られる。

フィッティングの条件は式(6-6)で表される。

$$a_{p.1.} = \{ a_{cu} / 2 [110] (1 + \delta) \} \cdot n \quad (6-6)$$

2-2. 析出状態からの析出硬化能の解析

析出物が微細に分散し、過時効過程に至っていない場合の析出硬化は、析出によって生じる弾性歪みによって強化される場合が多く、析出物の結晶構造が母相と異なり、しかも析出相と母相の界面半整合である場合には、析出物はせん断されず転位ループを形成して析出物を通過し、析出物と整合である立方晶系の場合には転位により、せん断されると考えられるが、いずれの場合にも母相と析出相の間に存在する弾性歪みによる強化が析出強化量を決定づけていると考えられる。その場合の析出強化量はGeroldとHaberkorn⁽⁶⁻⁴⁾によって示された式(6-7)によって表わされる。

$$\Delta \tau \propto | \varepsilon |^{3/2} (f \cdot r)^{1/2} \quad (6-7)$$

ここで、 ε はミソフィット量、 f は析出相体積分率、 r は析出相半径である。実験的に析出相体積分率を求めることは難しいため、比抵抗変化から求める。すなわち、時効過程における比抵抗変化を $\delta \rho$ とし、Linde則⁽⁶⁻⁵⁾等から求めることができる析出による母相中の溶質変化量を δC とすると、 δC

$\propto \delta \rho$ であるため、式(6-7)は以下のように変形できる。

$$\Delta \tau \propto |\varepsilon|^{3/2} (\delta C \cdot r)^{1/2} \quad (6-8)$$

また、式(6-7)および(6-8)は、析出相と母相との間に異方性のない球状析出物について示されたものであるため、析出物の形状、および母相に対する析出物の存在状態、つまり晶癖面と転位の移動方向の関係について考慮する必要がある。基本的には、式(6-7)に含まれる析出相のサイズファクターは、あるすべり系に特定して考えた場合には、転位に対して最も相互作用が強く働く位置での値を考える必要がある。その場合には、析出相サイズをどの方向で評価するかという問題が生じるが、母相中で複数のすべり系が作用することを想定する最小寸法サイズ方向に近い方位で活動的な転位が優先的に作用するため、最小寸法にて評価することが妥当と考えられる。

また、晶癖面とすべり面の関係については、析出物サイズファクターが最小となる晶癖面に垂直な方向とすべり面のなす角が最も小さくなる方向ベクトルをもつすべり系が優先的に作用すると考えられるため、上記の条件を考慮し、析出硬化量を表すと式(6-9)のようになる。

$$\Delta \tau \propto |\varepsilon|^{3/2} \{ \delta C \cdot r_a (a/b) \}^{1/2} / \sin \theta \quad (6-9)$$

ここで、 a は析出相の最小長、 b は析出物の最大長、 r_a は析出物の平均半径であり、 θ は晶癖面とすべり面のなす角であり、 $\sin \theta$ が最大値となるすべり系が作用すると考えられる。また、単位析出相当りの析出硬化能は、式(6-9)を濃度に対して偏微分した式(6-10)によって与えられる。

$$\partial \Delta \tau / \partial C \propto |\varepsilon|^{3/2} \cdot \delta C^{-1/2} \cdot \{ r_a (a/b) \}^{1/2} / \sin \theta \quad (6-10)$$

一方、実験的に求められる時効硬化による硬さ変化 δH は式(6-9)の $\Delta \tau$ と比例関係にあり、硬さ変化 δH を比抵抗値変化から求められる析出に寄与した溶質量 δC で割った値 $\delta H / \delta C$ が、式(6-10)の $\partial \Delta \tau / \partial C$ と比例関係にあると考えられるため、析出硬化量および析出硬化能について、計算値と実験値を比較することができる。

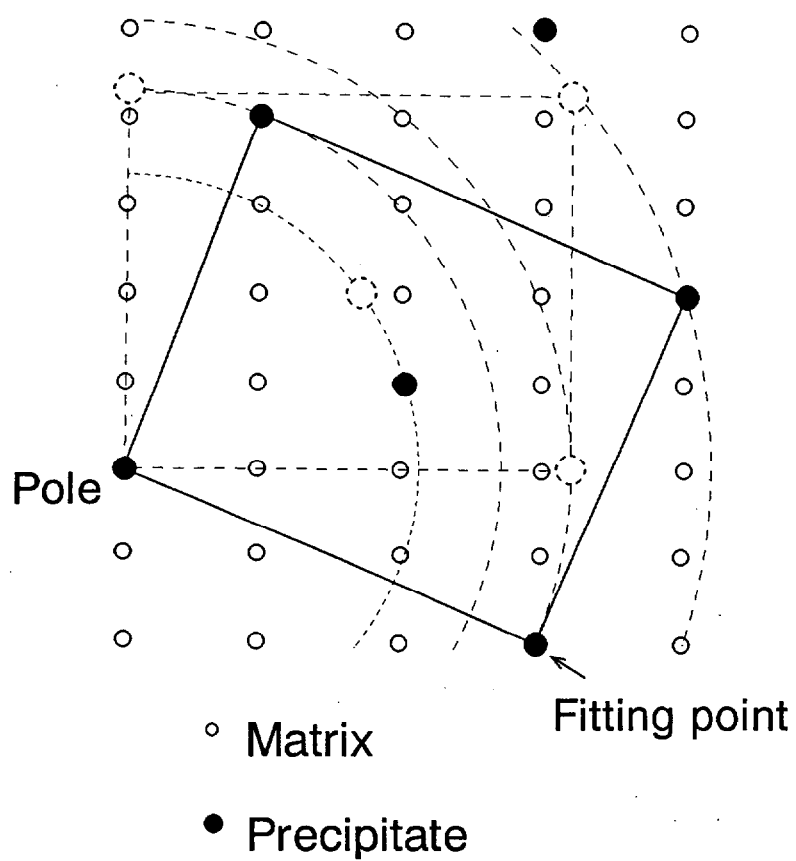


Fig.6-1 Schematic expression of the method to determine the habit plane. Blank circle and solid circle show the atomic position of matrix and precipitate respectively.

3. 結果および考察

3-1. フィッティング計算による化合物選定結果

化合物の選定を行うデータベースとしてPearsonの化合物ハンドブック⁽⁶⁻⁶⁾に掲載されている立方晶系、正方晶系、斜方晶系、および六方晶系化合物を対象にしてフィッティング計算を行った。選定された化合物は、Table 6-1に示したように立方晶系で101、正方晶系で16、斜方晶系で107、六方晶系で12であり、析出相として存在した時に、母相との間に晶癖面が存在すると考えられる。選定された化合物が、立方晶系および斜方晶系に多いことは合金系選定を行う上で、注目すべき点である。Table 6-2には上記計算結果の中から抜粋した一例を示す。化合物によっては、複数の晶癖面が計算により選定される場合があるが、先に述べたように晶癖面界面での原子の結合状態によって界面安定性が変化するため、界面エネルギー的に小さくなる界面が選定される。なお、その詳細については、考察にゆずる。

3-2. 計算による晶癖面と実際の晶癖面との比較

計算によって得られた晶癖面が実際の晶癖面の整合性を確認するために、Table 6-2に示した合金系において実際の合金の時効相との比較を行った。Fig. 6-2からFig. 6-4に透過電子顕微鏡（日本電子JEM3010）において300kvで観察した結果を示す。

Fig. 6-2には、立方晶系析出相の生成が考えられるCu-Ni-Al系の合金を723Kにて5h時効した時に生成した析出物の明視野像および回折像を示す。弾性歪みコントラストが観察されることより、母相に対し整合性を持って析出しており、回折パターンにおいて母相の{100}および{110}の回折スポット位置に析出相からの規則格子斑点が観察されることから、L1₂構造を持つNi₃Alが観察され、予測されたように{100}_{cu}を晶癖面として析出していることが確認された。

Fig. 6-3には六方晶系析出相が生成すると考えられるCu-Ni-Ti系合金を723Kにて5h時効処理を行ったものにおいて電子線入射方向を[110]Cuとして高分解能観察を行った結果を示す。析出相が母相の(111)面に沿って、析出相Ni₃Tiが板状に析出していることが判り、計算によって予想されたように(111)_{cu}が晶癖面になっている。

斜方晶系析出相が生成すると考えられるCu-Ti-Si系、Cu-Ni-Si系、Cu-Mn-Ni-P系合金において723Kから773Kの時効温度範囲で、2hから24h処理した試料において、高分解能観察を行った。予測

された晶癖面の面指数は $\{0kl\}$ であるため、電子線入射方向を $[100]_{Cu}$ として、予測された晶癖面と (010) もしくは (001) 面との成す角を計算し、観察された高分解能像と比較したものをPhoto. 6-4に示す。計算された面角度と高分解能像において (010) 面と晶癖面のなす角度はよく一致しており、予測計算通りの析出状態となっている。

従って、以上のことから、晶癖面上での原子配列の一致は、2-1節においても述べたように晶癖面を構成する上での必要条件となっており、化合物選定条件として有効と考えられる。

3-3. 各化合物の析出硬化能の計算および実験による評価

2-2節において示した式(6-10)により各化合物の析出硬化能を評価するにあたって、時効実験によって得られた析出硬化能 $\delta H/\delta C$ を式(6-10)の各パラメータの寄与度についての解析を行った。式(6-10)のパラメータにおいて、1)ミスマッチ量 ε 、2)析出による溶質固溶量変化 δC 、3)析出相形状ファクター (a/b) 、4)晶癖面と最も活動しやすい系でのすべり面とのなす角 θ を取り上げた。なお、析出物サイズを取り上げていないのは、Table 6-3に示したように最高硬さに到達している条件での析出相の円相当径が合金系に依らずほぼ等しいためである。Fig. 6-5に析出硬化能 $\delta H/\delta C$ と各パラメータの関係を示す。実験的な析出硬化能 $\delta H/\delta C$ と析出相形状ファクター (a/b) が最も相関性が高く、しかも (a/b) が大きい、つまり粒状に近いほど析出硬化能が大きいことがわかる。また、析出相形状ファクターは、Fig. 6-6に示したように析出面における母相の原子密度に対して相関があり、析出面における原子密度が小さいほど形状ファクターは大きく、粒状になりやすいことがわかる。この関係を母相の原子配位数(fccは12)に対する界面での結合数の比 Z_i に対してプロットするとほぼ直線関係がえられる。

Fig. 6-7には、析出硬化能の実験値とパラメータの計算値を比較した結果、Fig. 6-8には析出硬化量の実験値と析出硬化量に比例するパラメータの計算値を比較した結果を示す。析出硬化能および析出硬化量ともに計算値と実験値に良い相関性が見られ、式(6-9)による析出硬化量の予測および式(6-10)による析出硬化能の評価に妥当性があると考えられる。ただし、六方晶系である Ni_3Ti 相は、Fig. 6-7およびFig. 6-8において、各析出相の計算値と実験値の分布からはすこし外れている。この原因として、斜方晶系の析出相とは異なり、晶癖面上での原子配列上、結合欠損が少ないため、規則化強化⁽⁶⁻⁷⁾などの異なる析出硬化メカニズムが作用していることも考えられ、析出硬化能

についての比較は六方晶系の中で行う必要がある可能性もある。

以上を総合して、析出硬化パラメータ $\partial \Delta \tau / \partial C$ を結晶データより予測する式としては、晶癖面における析出物形状パラメータ (a/b) と原子結合比 Z_i がほぼ比例関係にあることを考慮すると、式 (6-11) のようになる。

$$\partial \Delta \tau / \partial C \propto |\varepsilon|^{3/2} \cdot \delta C^{-1/2} \cdot Z_i^{1/2} / \sin \theta \quad (6-11)$$

式 (6-11) の関係は、晶癖面を計算によって θ 、 Z_i 、 ε が決定し、添加する合金量を決めれば、析出硬化能 $\partial \Delta \tau / \partial C$ が計算上求められることを示している。

3-4. 析出相と母相の晶癖面を決定づける因子について

Table 6-2 に示した計算結果から判るように、一つの析出相に対して、複数の晶癖面が推定される場合が存在する。原子配列周期のみに注目しただけでは、晶癖面を完全に特定化することはできないことを示している。ここでは、計算結果から晶癖面を特定化する方法について、界面エネルギーに注目して考えてみる。界面エネルギー σ を広い意味で解釈すると、化学的エネルギー σ_c と弾性歪みエネルギー σ_e によって式 (6-12) のように表される。

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_e \quad (6-12)$$

σ_c は Servi と Turnbull⁽⁶⁻⁸⁾ によって式 (6-13) のように表されている。

$$\sigma_c = E_0 N_s Z_s (C - C_s)^2 / N_0 Z_L \quad (6-13)$$

N_s は界面単位面積あたりの原子数、 Z_L 結合に寄与する数 (fcc では 12)、 Z_s は界面を通しての 1 原子あたりの結合数であり、母相の原子密度が高い面ほど少なくなる。 E_0 は界面での平均異種原子結合によるエネルギー増加量に相当した値である。 N_0 はアボガドロ数、 C は析出物中の溶質濃度、 C_s は母相中の溶質濃度である。異種原子の結合エネルギーが負ではない限り、界面において原子結合欠損が多いほど E_0 は大きくなるとともに界面エネルギー自体も高くなり、晶癖面としては不安定となる。つまり、化学的エネルギーから考えると晶癖面での原子密度は低く、結合欠損が多いほど晶癖面は不安定化することになる。Fig. 6-6 に析出物の形状因子 (a/b) と原子面密度もしくは晶癖面での原子結合率 Z_i の関係を示したが、式 (7) の Z_s/Z_L は、晶癖面での原子結合率に相当していることを踏まえると、原子密度の低い面ほど、つまり、原子結合率 Z_i が大きいほど粒状化しやすい結果というのは、化学的な界面エネルギーの大きさによってもたらされていると考えることができる。

一方、ミスマッチにより生じる界面エネルギーの弾性歪み成分は、式(6-14)によって表される。⁽⁶⁻⁹⁾

$$\sigma_e = \mu a (1 + \phi - (1 + \phi^2)^{1/2}) / 2\pi^2 \quad (6-14)$$

ここで、 ϕ は $2\pi \varepsilon / (1 - \nu)$ であり、 a は格子定数、 ε はミスマッチ歪み、 ν はポアソン比、 μ は母相のせん断弾性係数である。ミスマッチが大きければ界面エネルギーが大きくなり不安定することを表している。しかしながら、Fig. 6-6において示したように、ミスマッチ量と形状パラメータとは相関性が見られないことから、化学的な界面エネルギーほど影響は大きくないと推定される。

上記の結果を検証するために、Table 6-2において複数の晶癖面が計算されたCu-Ni-Si合金、およびCu-Co-Si合金において、界面エネルギーに基づく考察を行った。Fig. 6-9はCu-Ni-Si合金およびCu-Co-Si合金計算された晶癖面における析出物および母相の原子配列、ならびにミスマッチ量、晶癖面状での原子結合状態を示す。ミスマッチ量は、母相の(100)面および(110)面を晶癖面として計算した場合、それぞれ<001>方向に2.4%、および<110>方向に2.6%となり、弾性歪みエネルギー的には(100)面が晶癖面になりうると考えられる。化学的界面エネルギーに基づき考えると、(100)面の原子密度の方が高く、しかも原子結合欠損数は大きいので、(110)面の方がより安定であると判断される。Table 6-2に示したように実際のNi₃Siの晶癖面は(110)面であるため、晶癖面は化学的界面エネルギーの大きさによって決定されたと考えられる。Cu-Co-Si系(Co₃Si)においても、ミスマッチ量はそれぞれ<001>方向に3.2%、および<110>方向に3.6%となり、Ni₃Siと同じく弾性歪みエネルギー的には(100)面が晶癖面になりうると考えられるが、Ni₃Siと原子結合状態は同じであることから、(110)面の方がより安定と判断される。

以上の結果を総合すると、晶癖面を決定する因子としては、化学的界面エネルギーの効果、つまり、晶癖面上での原子結合欠損数(原子面密度)の影響の方がミスマッチによる弾性歪みエネルギーの効果よりも大きいことが予想され、上述した原子配列計算に基づく晶癖面の絞り込みにおける問題には、化学的界面エネルギーを考慮の方が妥当であると考えられる。

3-5. 析出相結晶構造に基づく銅合金設計手法

原子配列計算および固体力学に基づく銅合金設計手法の手順をまとめるとTable 6-4のようになる。

1) 化合物データベースより、立方晶、正方晶、斜方晶、六方晶系に属する化合物データ、格子定数をピックアップ

アップする。この時点で同時に銅に対し固相温度範囲において固溶限のない元素で形成された化合物は除外する。

2) それぞれの結晶系において、2-1節において示した考え方に基づき、フッキング計算を行い条件を満たす化合物の選定、と晶癖面を予測する。上記計算において、同じ化合物で、複数の晶癖面が選定される場合には、晶癖面原子密度(晶癖面での原子結合率)と原子位置より判断される結合欠損数によって絞り込みを行う。

3) 選定された化合物の723~773K付近での析出量 δC を実験的な測定、もしくは多元系状態図、計算状態図によって推定し、以下に示した式(6-11)にて析出硬化パラメータ $\partial \Delta \tau / \partial C$ を推定する。

$$\partial \Delta \tau / \partial C \propto |\varepsilon|^{3/2} \cdot \delta C^{-1/2} \cdot ZI^{1/2} / \sin \theta \quad (6-11)$$

ここで、 ε は格子ミスマッチ量、 δC は析出による母相中の溶質変化量、 θ は晶癖面とすべり面のなす角であり、 ZI は原子結合比である。

4) 析出硬化パラメータによって、合金量と析出強化量が推定できるため、合金添加量とのバランスを考えながら、合金系の絞り込みを考えることができる。

5) 最終的に合金系、および合金量を設計した時点で、試作による確認を行い、製造工程設計を行う。

上記合金設計過程で、固溶限の温度変化を求める際に実験的手法を用いる必要がある場合には、その段階が合金設計までに必要とされる時間を律速してしまうため、計算状態図プログラム⁽⁶⁻¹⁰⁾の活用が図ることができれば、合金系の絞り込みに必要とされる時間を大幅に低減化できる可能性がある。今後の課題として、化合物データベースの充実化とともに状態図計算に用いる化合物の熱力学パラメータの充実化が望まれる。

Table 6-1 Calculated results of the crystal lattice fitting by using compound data in Pearson's handbook.

Cubic	Tetragonal	Orthorhombic	Hexagonal
101	16	107	12

Table 6-2 A part of calculated results in the habit plane extracted from Table 1 data.

Alloy	Precip.	Crystal sys.	a axis(nm)	b axis(nm)	c axis(nm)	Rot.Pole	Fitting	Habit P.
CuNiTi	Ni ₃ Ti	Hex.	0.5019	0.5019	0.8299	<111>	(110)	(111)
CuTiSi	CuTiSi	Ortho.	0.6193	3.746	0.713	<100>	(100)	(100)
	TiSi	Ortho.	0.6544	0.3638	0.499	<100>	(110)	(110)
CuCoSi	Co ₂ Si	Ortho.	0.408	0.373	0.7097	<100>	(110,100)	(110,100)
CuCoP	Co ₂ P	Ortho.	0.565	0.3508	0.6604	<100>	(130)	(130)
CuNiSi	Ni ₂ Si	Ortho.	0.5	0.372	0.706	<100>	(110,100)	(110,100)
CuNiMnP	NiMnP	Ortho.	0.595	0.3557	0.6828	<100>	(130)	(130)
	NiMn ₃ P ₂	Ortho.	0.5949	0.3486	0.6865	<100>	(130)	(130)
CuNiAl	Ni ₃ Al	Cubic	0.357	0.357	0.357	<100>	(100)	(100)

Striped area's data matched to fitting condition.

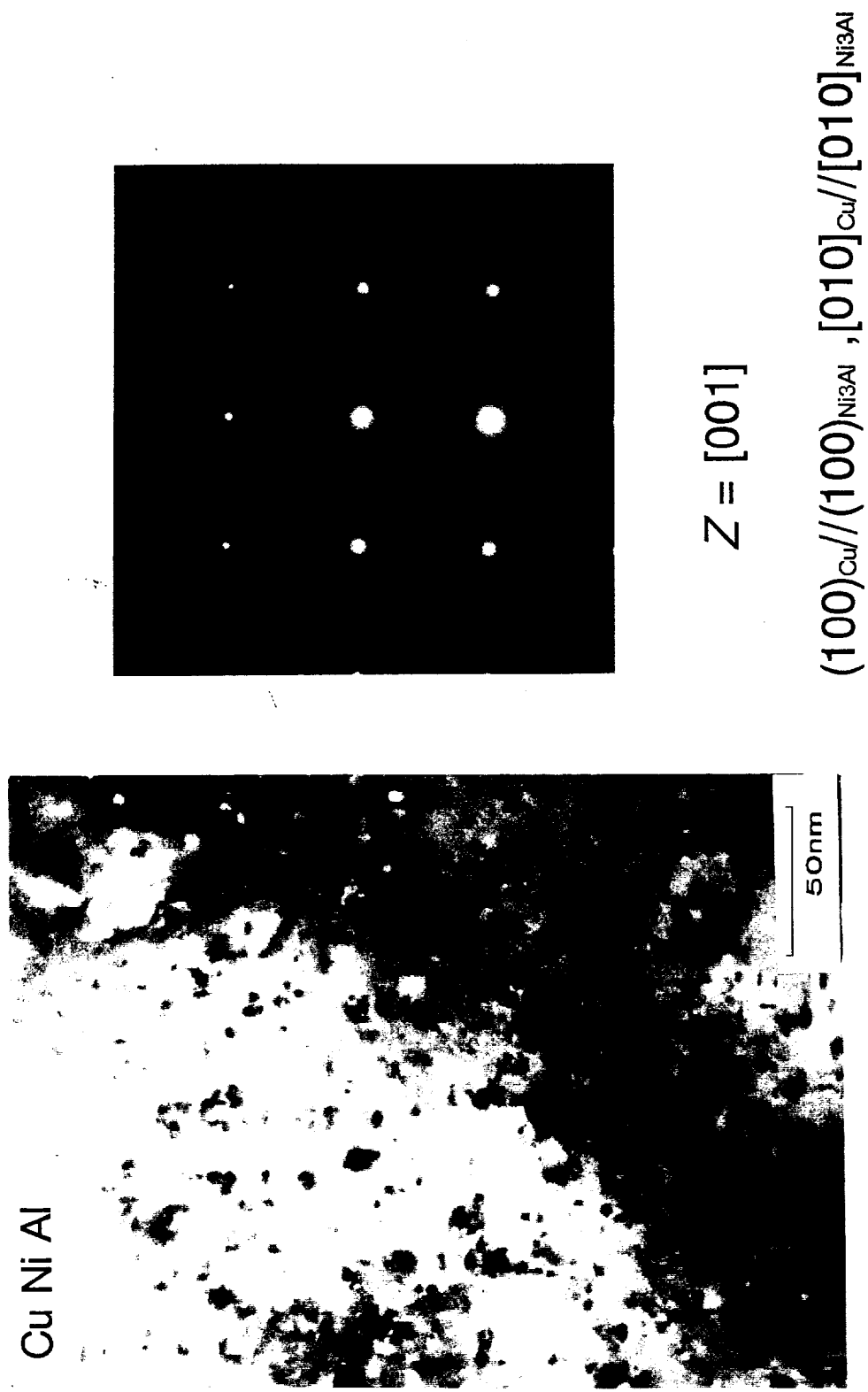


Fig.6-2 Bright field image and diffraction pattern of Ni_3Al precipitates(cubic system) in Cu-Ni-Al alloy after aging treatment.

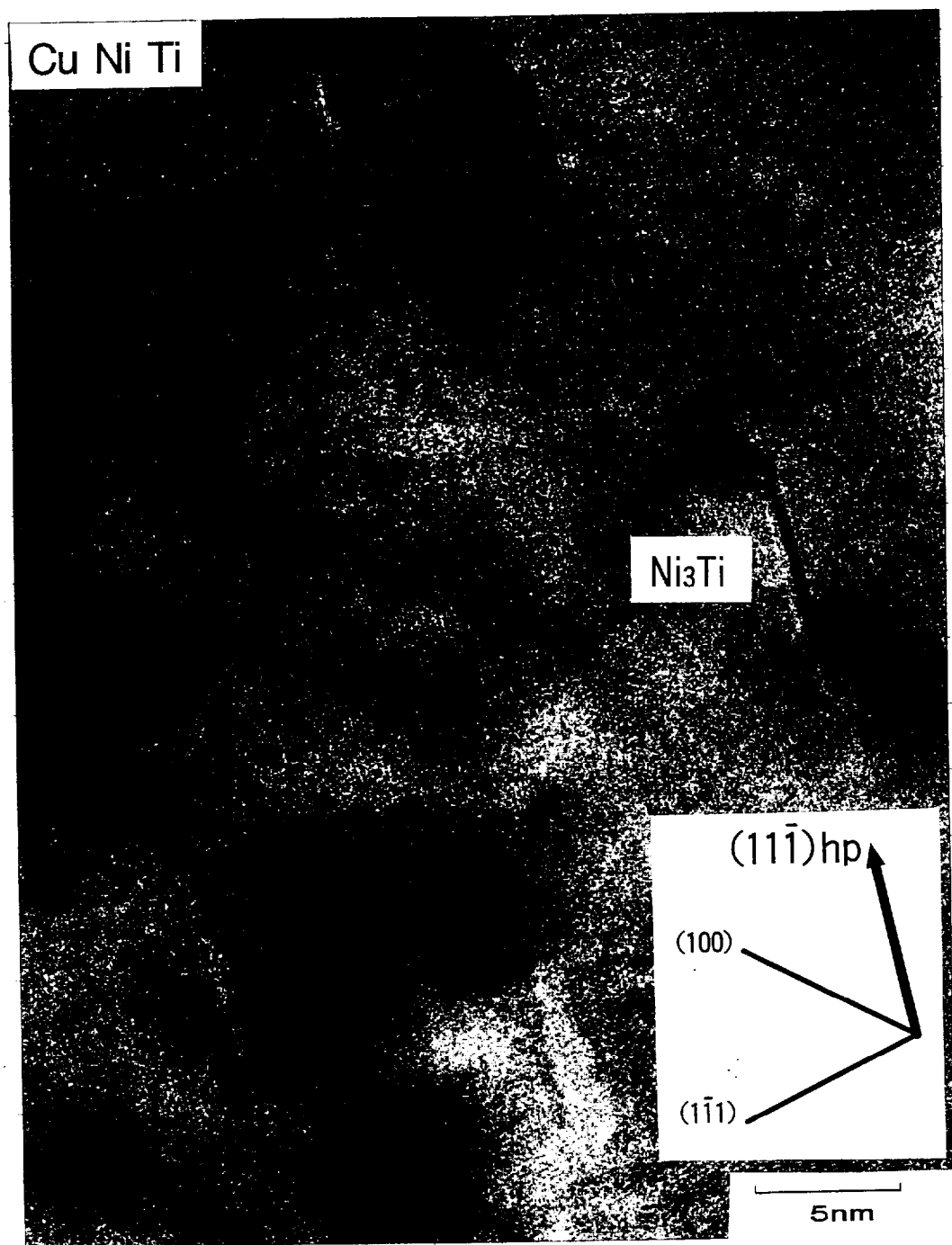


Fig.6-3 High resolution image of Ni_3Ti precipitates(hexagonal system) in Cu-Ni-Ti alloy after aging treatment.

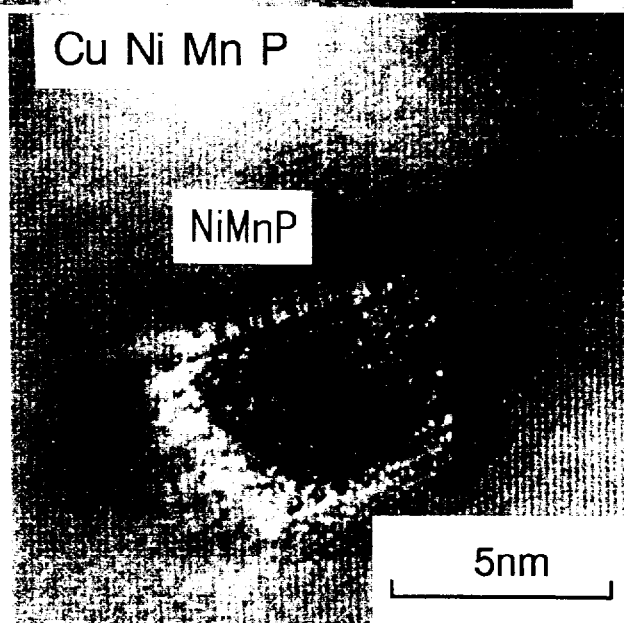
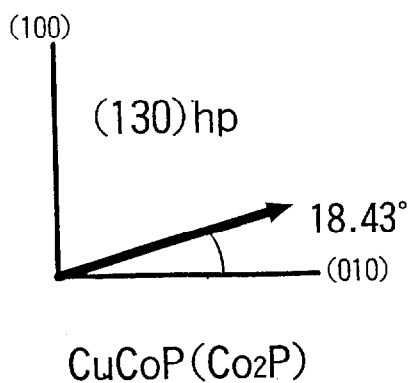
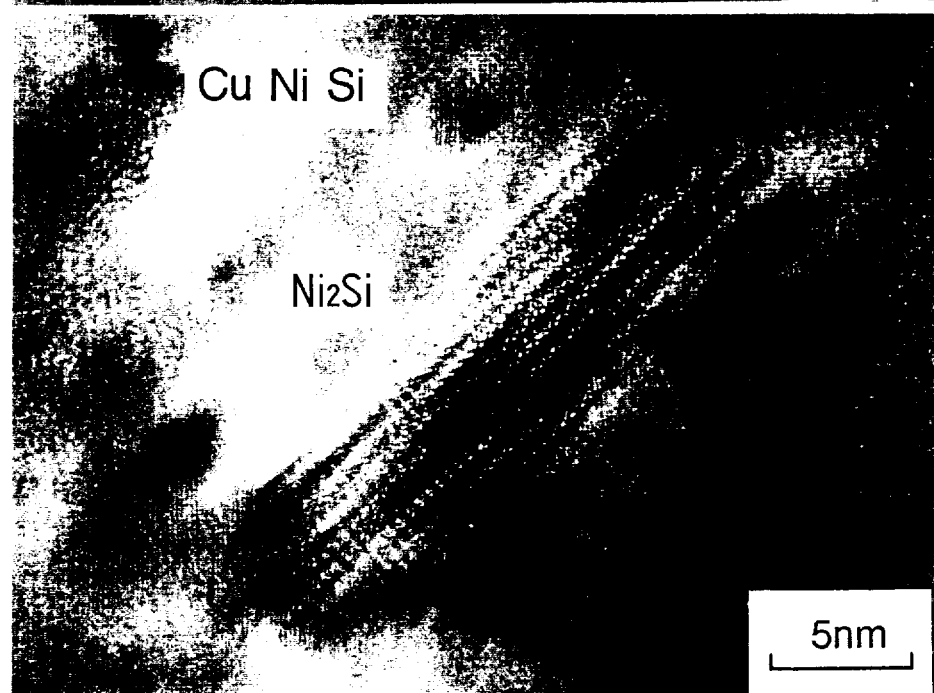
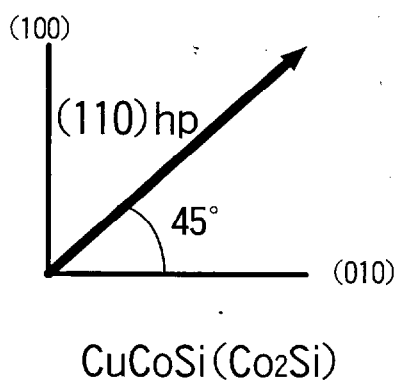
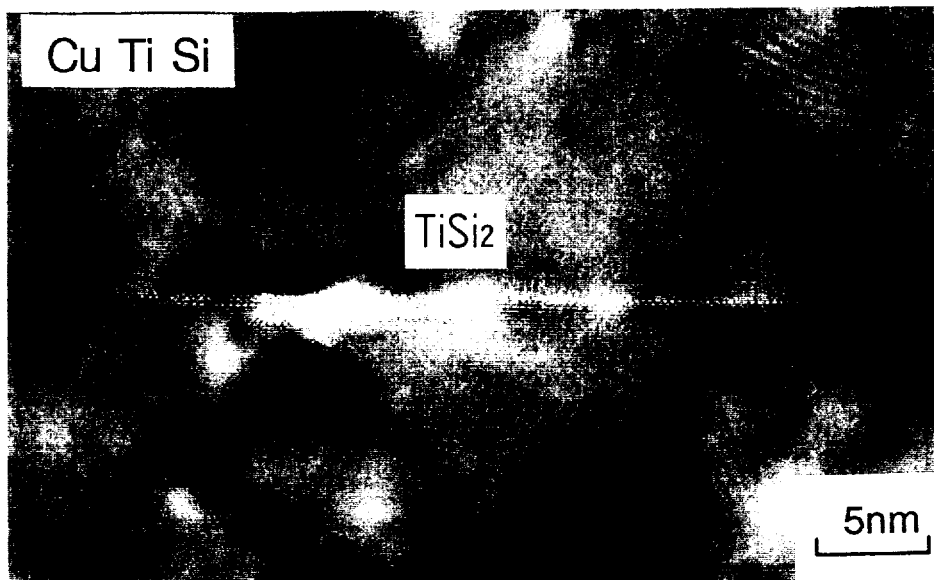
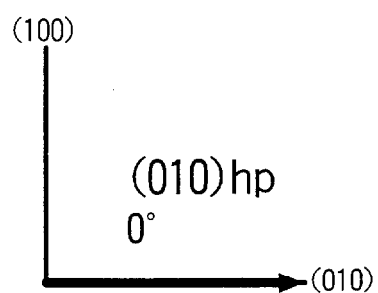


Fig.6-4 High resolution images of orthorhombic system precipitates in various alloy after aging treatment.

Table 6-3 Experimental results in various specimens shown in Table 2 after aging treatment.

Alloy	Crystal system	Experimental habit plane	Aging condition	Hardness change δH	Solute change δC	Precipitate diameter/ μm	Morphology factor a/b
CuNiTi	Hex.	(111)	723K-5h	96.6	2.3806	6.2	0.075
CuTiSi	Ortho.	(100)	773K-5h	54.6	1.5064	7.2	0.013
CuCoSi	Ortho.	(110)	748K-5h	149	2.4142	5.8	0.273
CuCoP	Ortho.	(130)	723K-2h	89.3	0.387	5.2	0.875
CuNiSi	Ortho.	(110)	773K-2h	130	2.4055	6.2	0.288
CuNiMnP	Ortho.	(130)	723K-2h	85	0.9227	5.6	0.72
CuNiAl	Cubic	(100)	723K-5h	23.1	0.5821	5.8	0.5

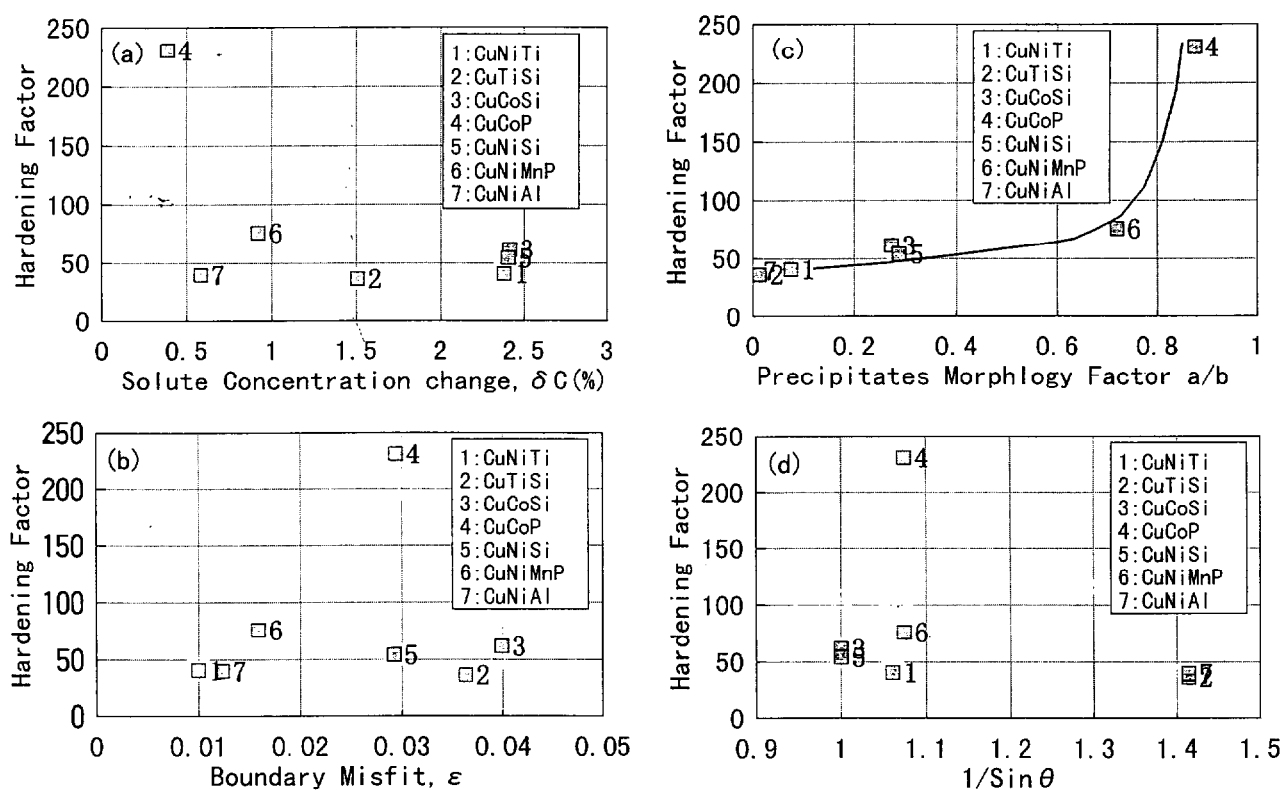


Fig.6-5 Effect of various parameters; (a)solute concentration change,(b)boundary misfit between matrix and precipitate , (c)precipitate morphology factor,(d)angle between glide plain and habit plain, to the precipitate hardening factor.

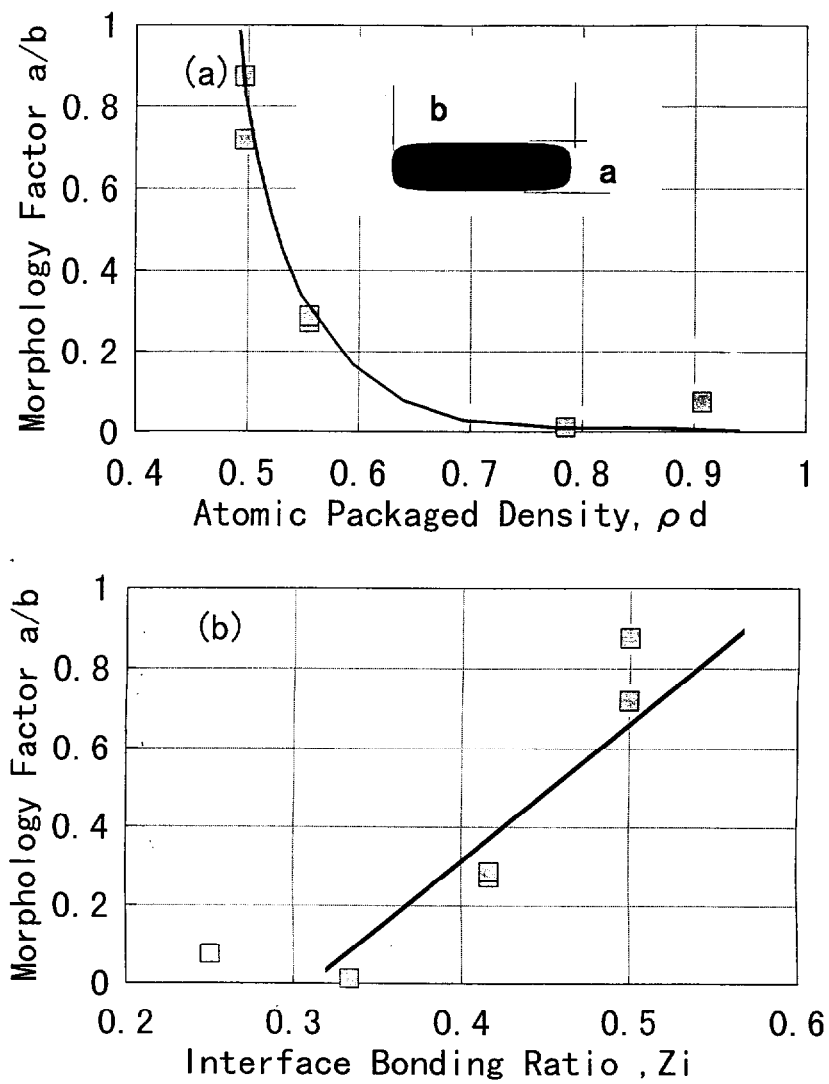


Fig.6-6 Effect of the atomic arrangement;(a)atomic packaged density, (b) interface bonding ratio in the matrix interface, to the precipitate morphology.

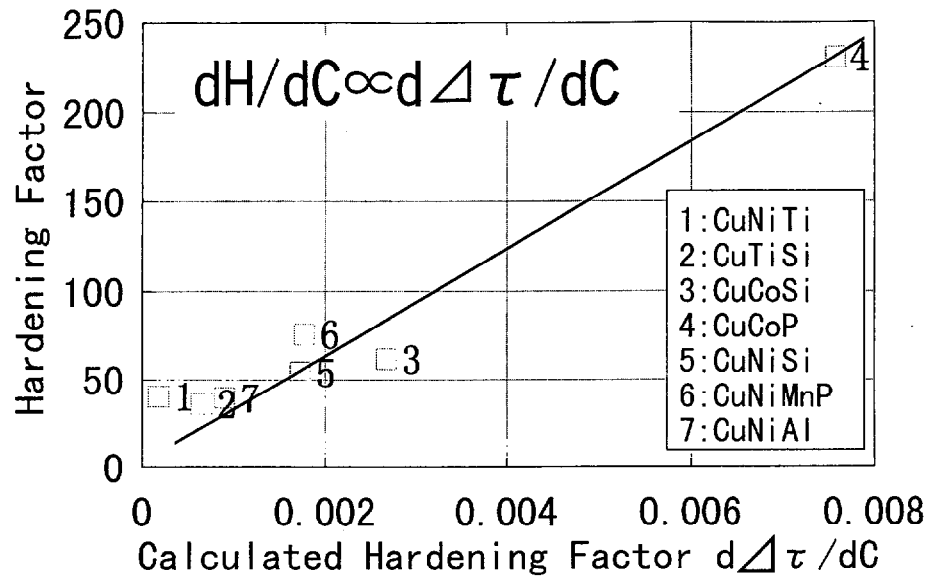


Fig.6-7 Relationship between experimental and calculated hardening factor.

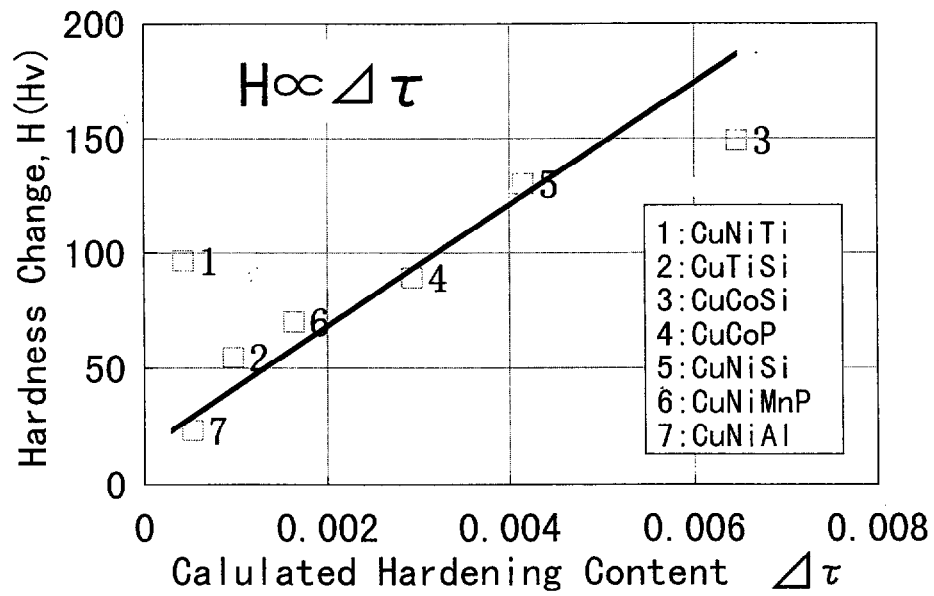
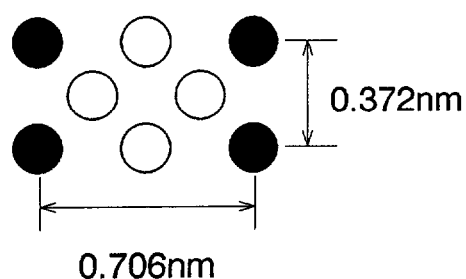
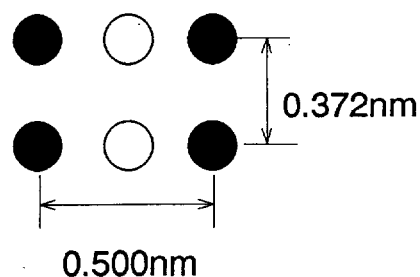


Fig.6-8 Relationship between experimental and calculated parameter of hardness change.

Rotation pole [010]

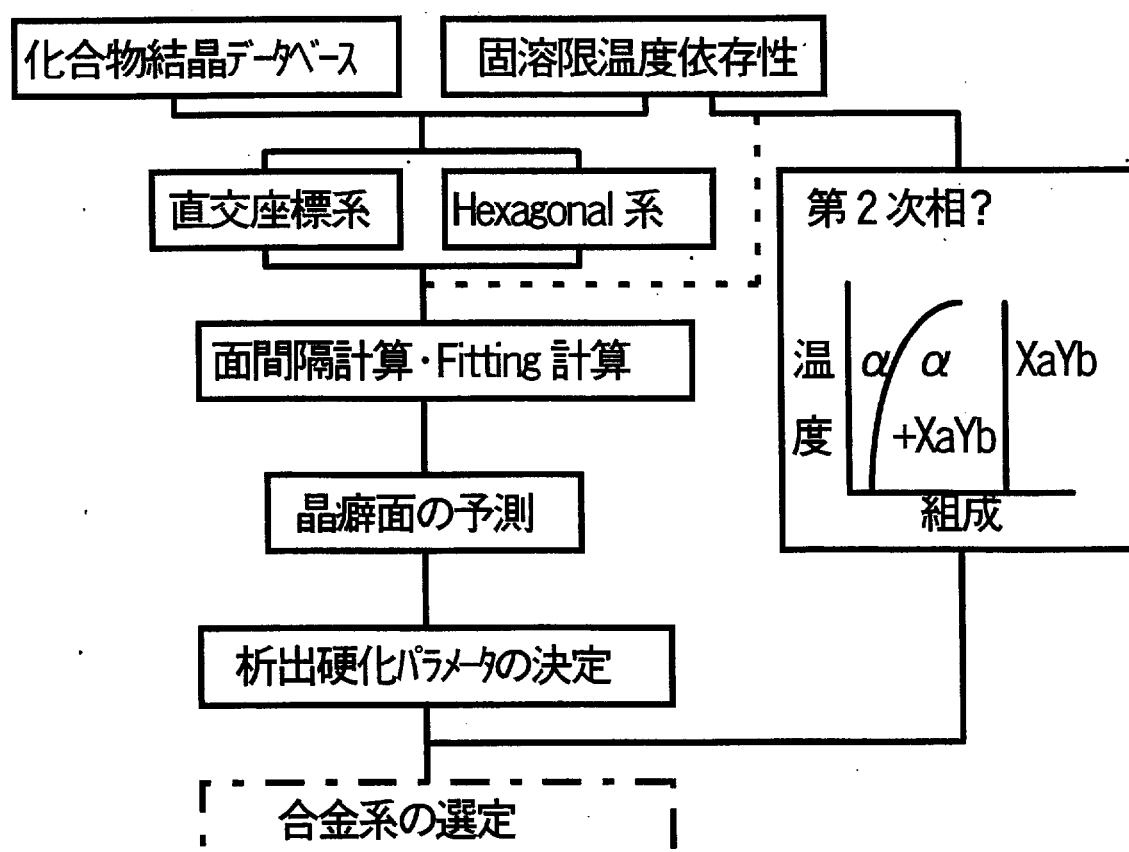
 $(100)_{\text{Cu}} // (010)_{\text{Ni}_2\text{Si}}$  $(110)_{\text{Cu}} // (001)_{\text{Ni}_2\text{Si}}$ 

● Cu, Ni₂Si ○ Cu

	Misfit(%)	Bonding number
$(100)_{\text{Cu}} // (010)_{\text{Ni}_2\text{Si}}$	2.4 _{(001)Cu}	4/8
$(110)_{\text{Cu}} // (001)_{\text{Ni}_2\text{Si}}$	2.6 _{(1\bar{1}0)Cu}	4/6

Fig.6-9 Atomic positions of the matrix and Ni₂Si (Co₂Si) in calculated habit plane.

Table 6-4 Flow chart to design the precipitate hardening copper alloys.



4. 小括

(1) 立方晶、正方晶、斜方晶からなる直交座標結晶系、および六方晶において、Pearson's化合物データベースの結晶構造に基づく合金系の選定を行った結果、立方晶で101、正方晶で16、斜方晶で107、六方晶で12の合金系が選定された。

(2) 上記選定結果の中のいくつかの合金を試作し、析出硬化性を示した合金において方位予測結果と透過電子顕微鏡観察結果を比較した結果、良い一致が得られた。

(3) 析出硬化能 $\partial \Delta \tau / \partial C$ と析出相パラメータとの関係を調べた結果、格子ミスマッチ量および析出相がすべり面のなす角度等よりもむしろ、析出面の原子面密度面(原子結合率)から決定される析出物形状の影響が大きく、以下の式によって表されることが判った。

$$\partial \Delta \tau / \partial C \propto |\varepsilon|^{3/2} \cdot \delta C^{-1/2} \cdot Z_i^{1/2} / \sin \theta$$

ここで、 ε は格子ミスマッチ量、 δC は析出による母相中の溶質変化量、 θ は晶癖面とすべり面のなす角であり、 Z_i は原子結合比である。

(4) 析出相となる化合物結晶データと析出成分の固溶限変化データより、高強度を達成しうる合金系の絞り込みと析出硬化能の予測が可能であり、本報において示した手順に従って計算および一部の実験を進めることにより、従来の手法に比べて、非常に少ないステップで新しい高強度合金設計が可能であると考えられる。

6章文献

- (6-1) 日本伸銅協会編:銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版), 236
- (6-2) M. Kato, T. Fujii: Acta Metallurgica et Materialia, 42(1994), 2929
- (6-3) M. Kato, T. Fujii, S. Onaka: Acta Materialia, 44(1996), 1263
- (6-4) V. Gerold, H. Haberkorn: Phy. Status Solidi, 16(1966), 675
- (6-5) J. O. Linde: Ann. d. Phys., 15(1932), 219
- (6-6) P. Villars, L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data, ASM, Vol. 1~4
- (6-7) P. Guyot: Phil. Mag., 24(1971), 987
- (6-8) I. S. Servi, D. Turnbull, Acta Met. 14(1966), 161
- (6-9) J. H. van der Merwe, J. Appl. Phys, 34(1963), 117
- (6-10) 日本金属学会編:材料開発・設計における状態図の基礎と応用, (1994), 93

7章 合金設計ならびにプロセス設計技術を用いた高強度高導電性銅合金の開発

1. はじめに

4章および5章において示した製造工程における析出、組織予測モデルおよび特性予測モデルと6章に示した合金設計法を組みあわせることより、実験的な要素を最小限に留めた析出型銅合金の製造工程における合金設計における新しいアプローチの手法の可能性が生まれる。本章では、合金開発における新しいアプローチについての手順と、さらに発展させた析出相設計技術の考え方、およびそれぞれの実例について示す。

2. 合金開発の考え方およびその手法

2-1. 合金設計手法に基づく合金組成および製造条件決定のアルゴリズム

4章および5章に示した手法を用いて合金設計を行う場合、まず、5章において示したように、各種化合物データより析出硬化相になり得る化合物を選定し、組成量論比に応じて、組成比を決定する。続いて、Cuと添加元素成分からなる多元系状態図もしくは計算状態図が存在すれば高温域の固溶量に基づいて第1次の合金成分量を決定することができるが、そうでない場合には、Cu-X系合金状態図より、溶体化温度域(1173~1273K)での各元素の固溶限より、高温での化合物固溶限を推定する。一般的に、添加合金元素の中で最も固溶限の小さい元素によって、化合物固溶限の大きさは決定されと考えられるため、固溶限の最も小さい元素の添加量を溶体化温度域での固溶量よりも多い量で決定し、その添加量に対して化学量論的につりあいが取れる量を基本的な添加量とする。1次合金を上記考え方にに基づき作製し、各種温度にて高温加熱後の電気抵抗変化を調べることにより、固溶限を把握することができる。つまり、固溶限の温度依存性がなくなる境界の温度が1次合金での単相化温度となる。また、電気抵抗変化の加熱温度依存性データは、Lindeの法則⁽⁷⁻¹⁾により、固溶限温度依存性データにそのまま換算できる。それらのデータを用いて、4章および5章で述べた析出状態計算および強度計算に必要なフィッティングパラメータの値を決定することによって、銅合金の基本的時効温度領域における時効後の強度を推定計算することができる。上記で述べたプロセスをアルゴリズムとしてまとめたものがFig. 7-1である。このアルゴリズムを5章における計算結果において得られたCuNiMnP合金に適用し合金設計を試みた。

2-2. 析出相設計にも基づく合金設計

6章では、Pearson'sハンドブック等から選定した化合物のデータに基づき、計算を進めたが、Table 6-2を見てもわかるように、結晶構造、析出相晶癖面はいくつかのグループに分類される。化合物を

形成する元素において、ある元素が占める原子位置に同じ結晶構造をもつ他の化合物の等価な原子位置を占める元素で置換することによって、析出成分の溶体化温度領域および時効温度域での固溶限と析出相と母相の晶癖面での整合歪み量を制御でき、析出硬化量をさらに向上させることができる可能性がある。

そこで、比較的高い析出硬化能が得られたCu-Ni-Si合金およびCu-Co-Si合金において析出相設計の可能性について解析を試みた。Cu-Ni-Si合金の時効析出相 Ni_2Si およびCu-Co-Si合金の時効析出相 Co_2Si はともにoP12に属し、同じ晶癖面(110)Cuを持っていることから、Ni、Co、Siを添加した銅合金の析出相として $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$ の生成が考えられる。 Ni_2Si と Co_2Si の関係は Ni_2Si は Co_2Si に比べて母相中への固溶量が多い反面、母相と析出相とのミスマッチは小さい傾向にある。従って、CoとNiの添加量比を制御することによって、析出強化量を制御し、析出強化能に優れた合金組成を決定できる可能性が考えられる。そこで、2元系合金をよび3元系合金の析出強化挙動の比較をミスマッチ量からのアプローチによって解析した。用いた合金の組成をTable 7-1に示す。

3. 結果および考察

3-1. 合金設計手法に基づく合金組成および製造条件の決定

CuNiMnP合金における析出相は、6章における透過電子顕微鏡による高分解能析出物観察によりNiMnP相であることが判っているため、固溶限温度依存性を実験的に確認し、析出組織シミュレーションプログラムの固溶限データに用いた。合金量は原子分率でNi量とMn量の総和に対するP量の比が0.5になることを想定し、計算では、Ni量とMn量およびP量の総和1.5mol%(Ni:0.5mol%, Mn:0.5mol%, P:0.5mol%)を合金量として取り扱った。773Kおよび673Kにおいて経時的な溶質固溶量変化を実験的に確認し、プログラム計算結果と実験値が整合化するように、フィッティングパラメータの値をTable 7-2のように決定した。加工率は15%を想定したため転位密度は $1 \times 10^{14}/\text{m}^2$ として計算した。溶体化処理を施した後の時効処理時の未再結晶における析出相のサイズと分布状態変化、マトリックスの溶質濃度変化および再結晶率変化をFig. 7-2に示す。予測される析出硬化機構に対してTable 7-3に示すパラメータを用いて、降伏強度計算を行った結果を、Fig. 7-3に示す。Fig. 7-3の計算結果に基づき、7.2 ks (2h) 計算を行った時点での結果で整理したものがFig. 7-4であり、773Kよりも高温側では、Bypass機構による強化機構、773K以下の温度では、disorder相のせん断(cutting)抵抗による強化機構が作用すると予想され、析出強化量としては、773K近傍で2h (7.2ks) 程度の長時間の時効処理によって、最も高い強度が得られると考えられる。一方、溶質固溶量は時効温度の高温化に従って、小さくなっており、873Kまでの範囲では、時効温度が高くなるほど導電率は上昇する事が

予想される。

予測計算結果に基づき、573Kから873Kの温度にて時効処理後、降伏強さの評価を行った結果、Fig. 7-5に示すように723Kから773Kで析出強化量が最大となり、Fig. 7-6に示すように計算によって求められる溶質固溶量と対応していることが判った。降伏強さの絶対値としても500N/mm²の降伏強さであり、Fig. 7-4に示した強度予測値とも対応している。

合金の実用特性としては60%IACSの高い導電率と高い析出硬化による600N/mm²の高い引張り強さより、強度と導電率のバランスを生かしたリードフレーム、コネクタなどの電子機器用材料としての応用が期待される。

Table7-1 Parameters used for the calculation of precipitation and recrystallization.

m (/m3)	Cw	n (/m3)	σ (J/m2)
5×10^{28}	0.2	5×10^{-4}	0.28

Table7-2 Parameters used for the calculation of yield strength after aging treatment.

Work-hardening		Precipitate-hardening			Grain-finining	Solute-hardning		
A	n	ϵ	μ (kN/mm2)	τ (n/mm2)	k_y (N/mm ^{3/2})		da/dc	ϵb
160	0.344	0.02	1.5	800	10	Ni	-0.008	0.02
						Mn	0.0361	0.10
						P	0.0150	0.04

3-2. Cu-Ni-Co-Si合金開発への合金相設計技術の応用例

5章の解析結果より、 $\delta \tau / \delta C$ の値はCu-Ni-Si合金よりもCu-Co-Si合金の方が大きい反面、析出量に比例する高温での固溶限はCu-Ni-Si合金よりもCu-Co-Si合金の方が小さいため、最適組成を求めるべく、析出硬化量 $\delta \tau$ を最適化できる組成の検討を行った。Fig. 7-7は、Ni₂SiとCo₂Siの母相との整合歪み量($\epsilon_{Ni_2Si}=0.0292$, $\epsilon_{Co_2Si}=0.0398$)から、(Ni, Co)₂Siの整合歪み量を内挿して求めた結果を示している。これらの関係を式で表すと以下ようになる。

$$\epsilon_{(Ni, Co)_2Si} = \epsilon_{Ni_2Si} \cdot X_{Ni} + \epsilon_{Co_2Si} \cdot (1 - X_{Ni}) \quad (7-1)$$

また、Siの固溶限はNi, Co量に依存しないとし、析出相がNi₂Siである場合の固溶限をニッケル量で3.5mol%, Co₂Siの固溶限をコバルト量で1.5mol%とし、それぞれ量比に固溶限が依存すると考えると、析出成分となるニッケルとコバルト総量の最大固溶量Cは組成に依存して、以下の式で表される。

$$C=0.035 \cdot X_{Ni}+0.015 \cdot (1-X_{Ni}) \quad (7-2)$$

析出強化量 $\Delta\sigma$ は、式(7-3)にて表される。

$$\Delta\sigma \propto |\varepsilon_{(Ni,Co)2Si}|^{3/2} (C \cdot r)^{1/2} \quad (7-3)$$

r は析出相平均半径であり、組成依存性がないとすると

$$\Delta\sigma \propto \{0.0292 \cdot X_{Ni}+0.0398 \cdot (1-X_{Ni})\}^{3/2} \cdot \{0.035 \cdot X_{Ni}+0.015 \cdot (1-X_{Ni})\}^{1/2} \quad (7-4)$$

式(7-4)の最大値は $X_{Ni}=0.38$ で $C_{Ni}=1.33\text{mol}\%$, $C_{Co}=0.93\text{mol}\%$ となり, $C_{Ni}/C_{Co}=1.43$ と求めることができる。そこで, Niを2mol%, Coを1.4mol%, Si1.7mol%添加し, $C_{Ni}/C_{Co}=1.4$ とした合金およびNi2.8mol%, Co0.6mol%, Si1.7mol%, $C_{Ni}/C_{Co}=4.7$ を試作し, 時効硬化特性を評価した。1173Kにて3.6ks(1h)溶体化処理後723Kおよび773Kにて18ks時効処理を行った場合の硬さとしては, $C_{Ni}/C_{Co}=1.4$ とした合金では最大硬さが295と高い値を示しているのに対して, $C_{Ni}/C_{Co}=4.7$ の合金では, 最大硬さが279と若干低くなっている。導電率変化より δC を計算し, $\delta H/\delta C$ を求めると, $C_{Ni}/C_{Co}=1.4$ で58.0, $C_{Ni}/C_{Co}=4.7$ で54.7である。これらの値は6章にて示したCu-Co-Si系における値61.6のCu-Ni-Si系における値54.04と比較すると中間の値を示しており, Fig. 7-8に示したように $\delta H/\delta C$ は6章にて示した計算値との比例関係が成り立つと考えられる。

上記組成の合金において, 電子部品として用いられる銅合金条を作製するため, 熱間圧延および冷間圧延により板厚0.6mmに仕上げた後, 1173Kにて300s溶体化, 焼き入れ処理を行い, 加工率50%で0.3mm厚さまで冷間加工後, 748Kにて7.2ks時効処理を行った。基本特性の評価結果をTable 7-3に示す。 $C_{Ni}/C_{Co}=4.7$ の合金では, 引張強さは892N/mm²の値に留まっているのに対し, $C_{Ni}/C_{Co}=1.4$ の合金における引張強さは921N/mm²で900N/mm²以上の値を示しており, 1章において示したFig. 1-1の導電率と引張り強さの関係を見ても判るように, 電子機器用銅合金に示した導電率40%以上のクラスでは最高の引張り強さを示している。

Cu-Ni-Co-Si合金は超多ピン化に対応したリードフレーム材料への応用とともに, 環境影響度の大きいBeを含まない高導電タイプのパネ材料として, 高温環境で使用する自動車用端子等への応用の可能性が期待される。

Table 7-3 Typical properties of Cu-Ni-Co-Si alloys.

Alloy	Tensile strength (N/mm ²)	0.2% Proof strength (N/mm ²)	El. (%)	E. C. (% IACS)
CNi/CCo:1.4	921	788	7.2	41.2
CNi/CCo:4.7	892	735	9.5	40.1

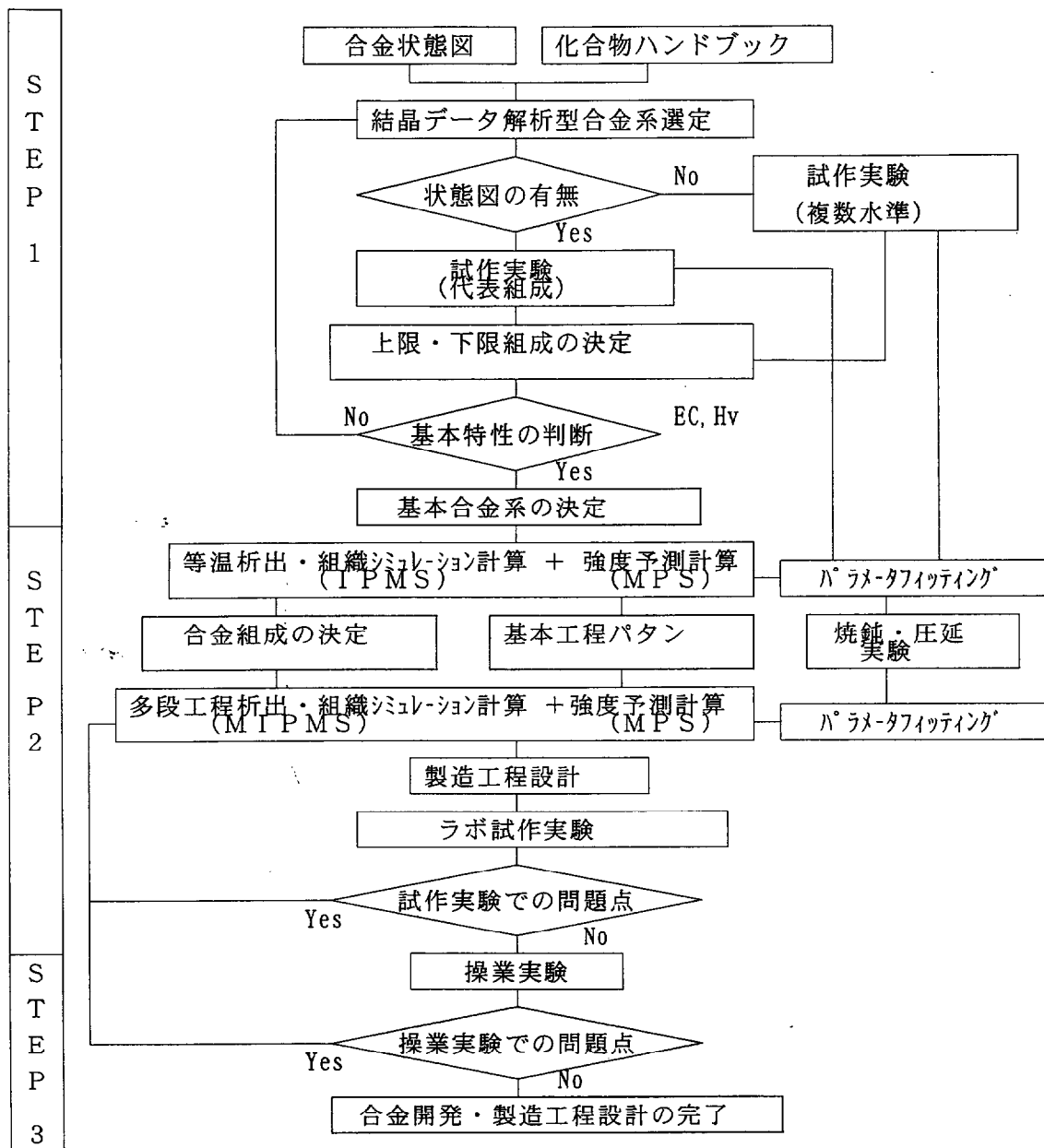


Fig.7-1 Algorithm of designing in the alloy composition and process conditions.

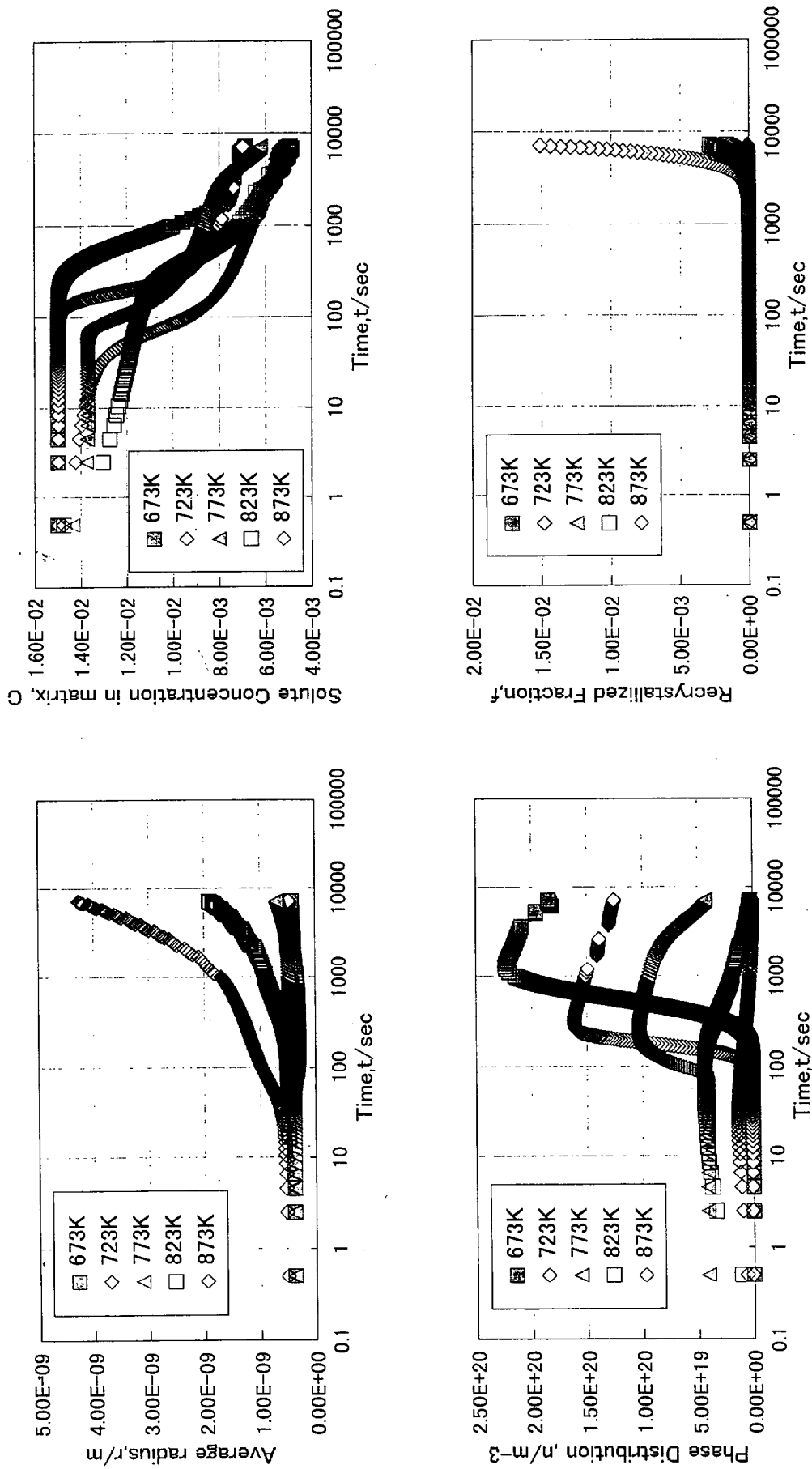


Fig.7-2 Simulated results of (a) average radius and (b) distribution of precipitates, and (c) solute concentration in the matrix and (d) recrystallized fraction of matrix during annealing

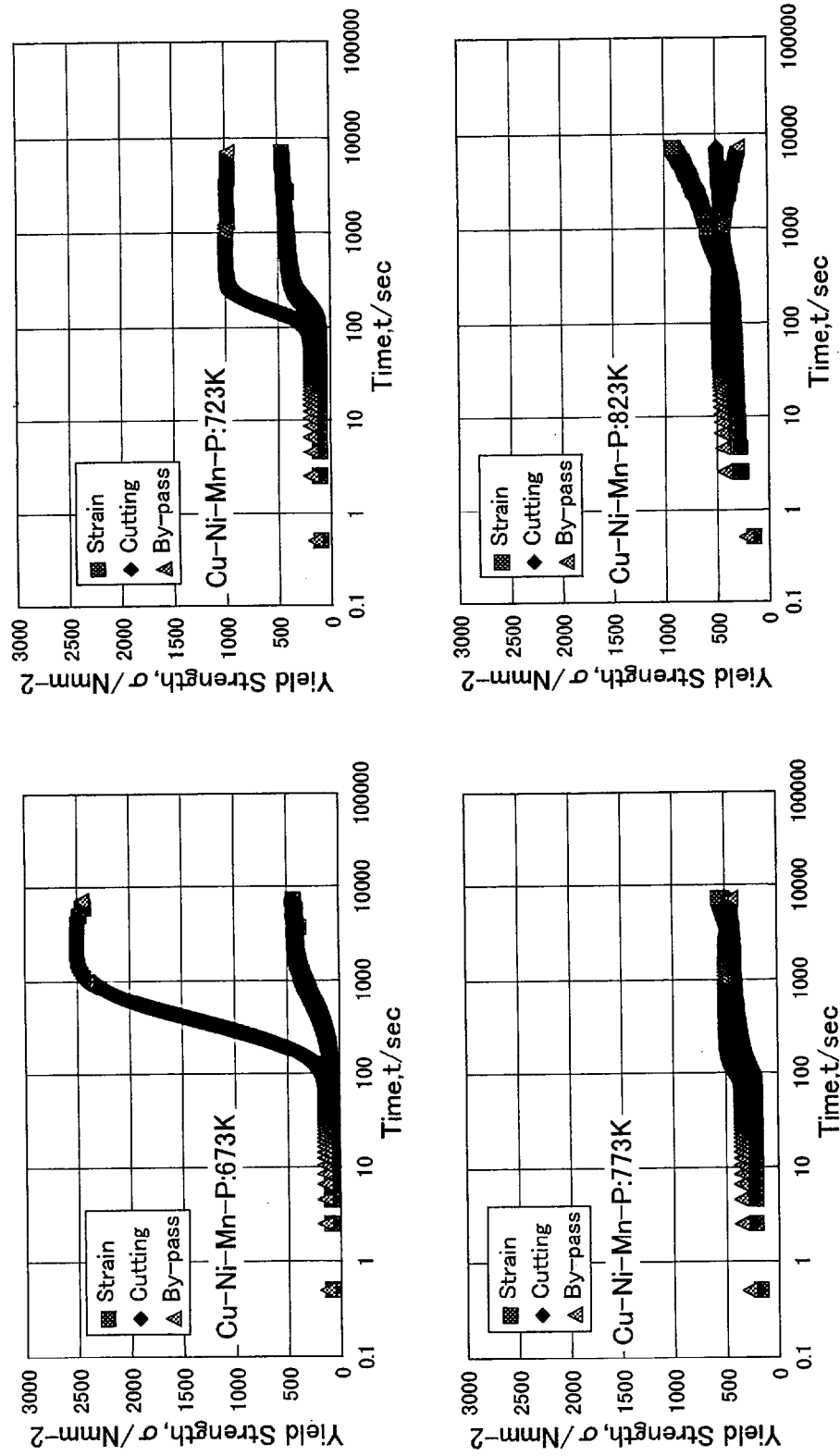


Fig.7-3 Simulated results of yield strength during annealing at various condition in Cu-0.5mol%Ni-0.5mol%Mn-0.5mol%P alloy.

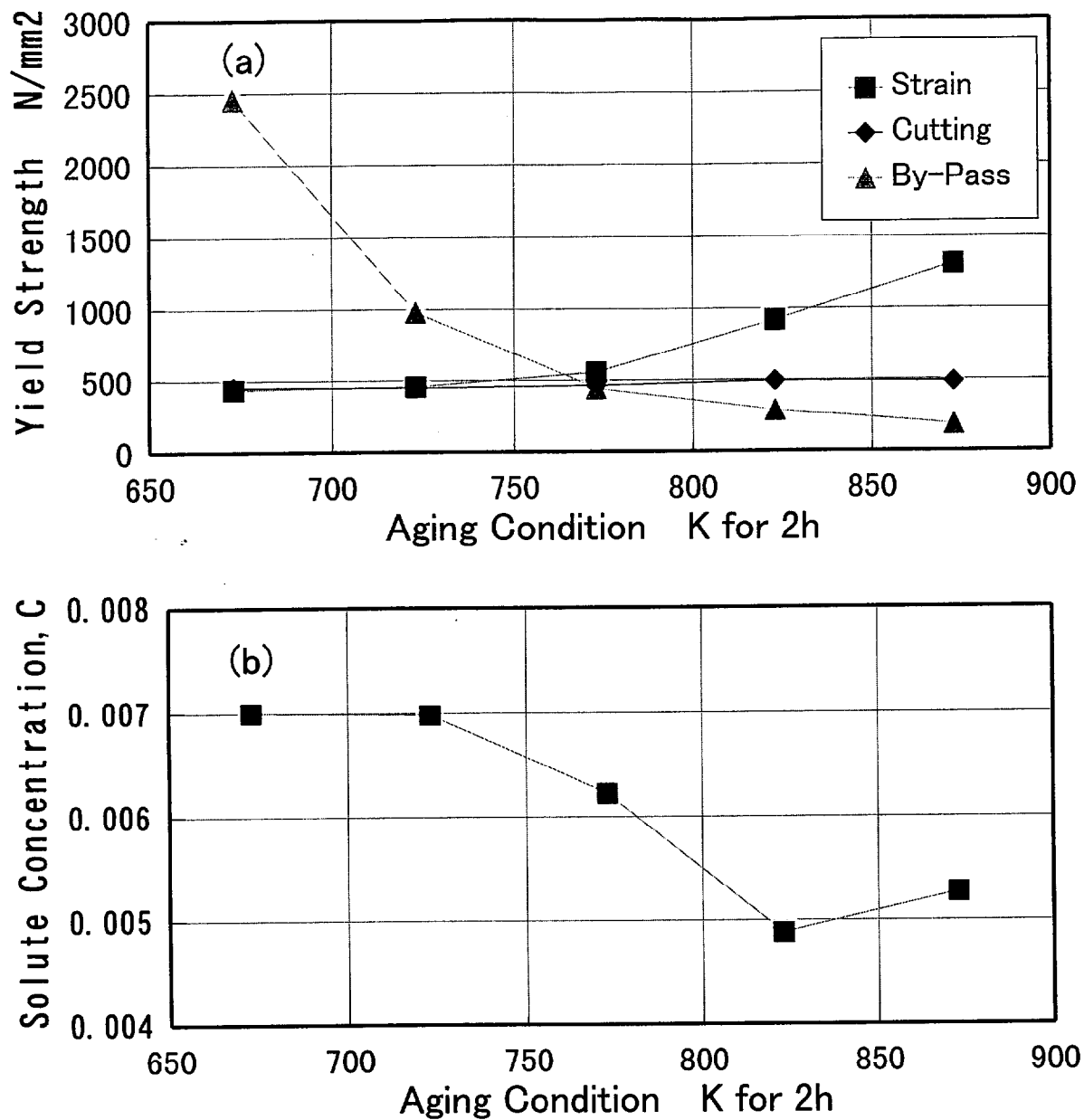


Fig.7-4 Calculated results of (a)yield strength and (b)solute concentration in the matrix after annealed at various temperature for 2h in Cu-0.5mol%Ni-0.5mol%Mn-0.5mol%P alloy.

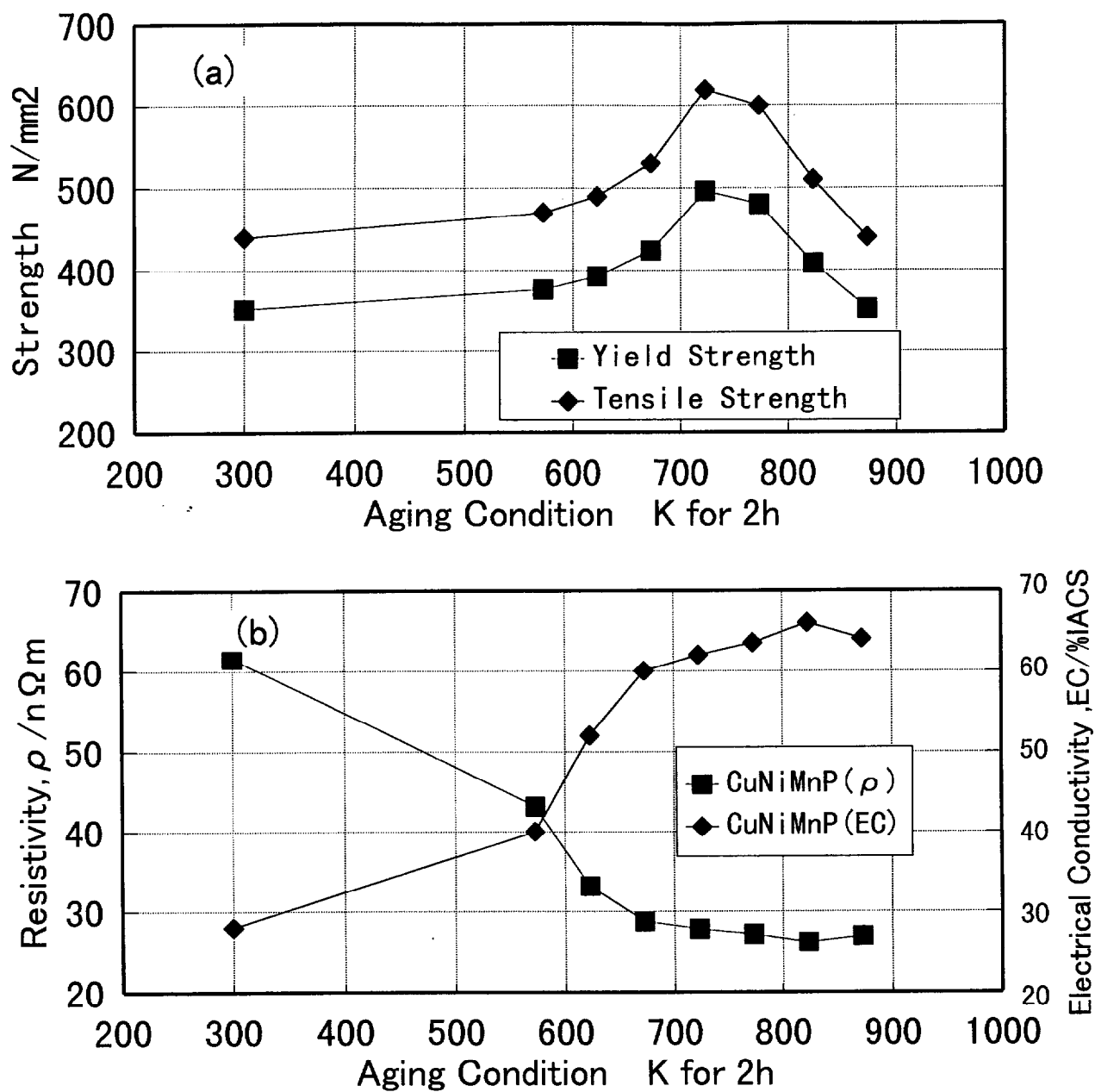


Fig.7-5 Experimental results of (a)mechanical property and (b)resistivity after annealed at various temperature for 2h in Cu-0.5mol%Ni-0.5mol%Mn-0.5mol%P alloy.

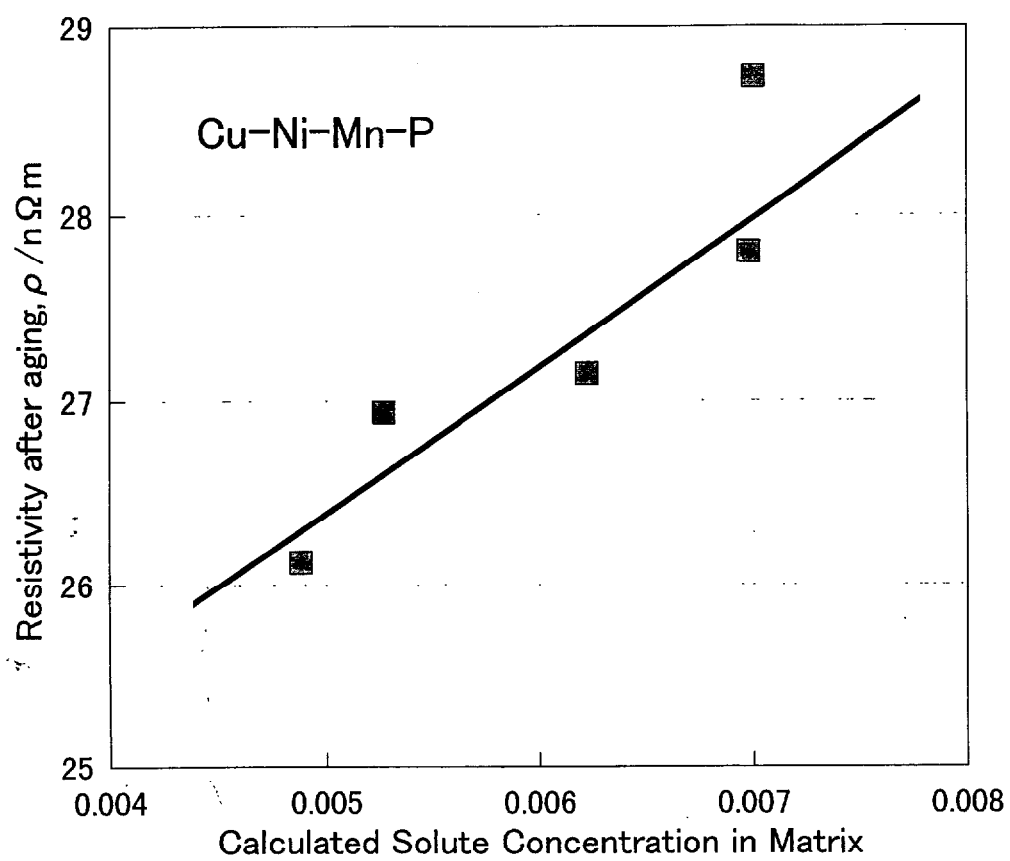


Fig.7-6 Relationship between calculated solute concentration in matrix and measured resistivity after annealed for 2h in Cu-0.5mol%Ni-0.5mol%Mn-0.5mol%P alloy.

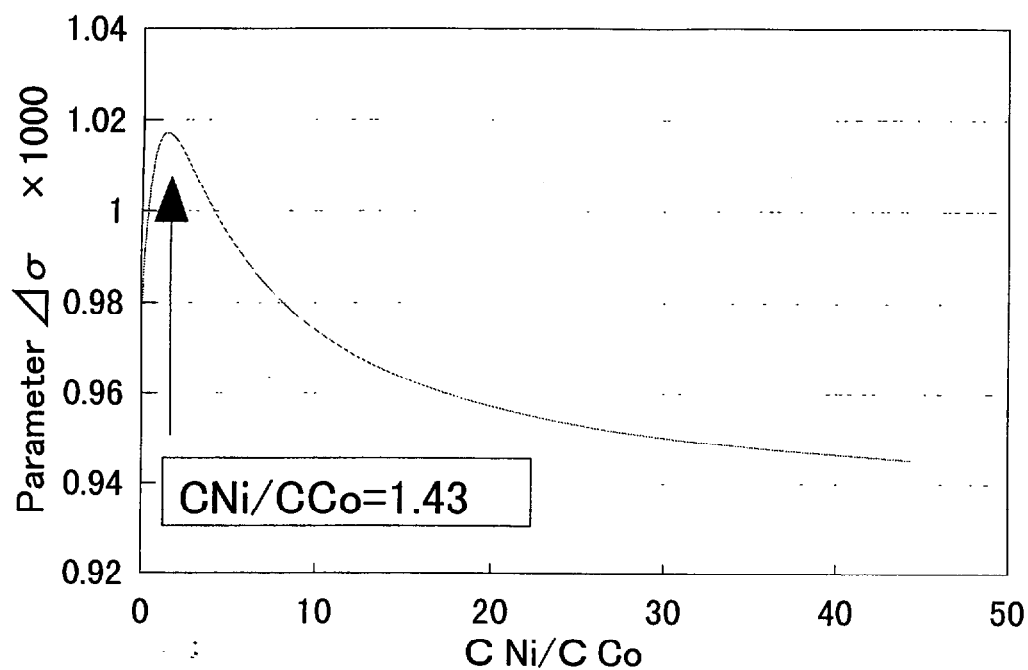


Fig.7-7 Relationship between atomic ratio of nickel to cobalt and precipitate hardening parameter.

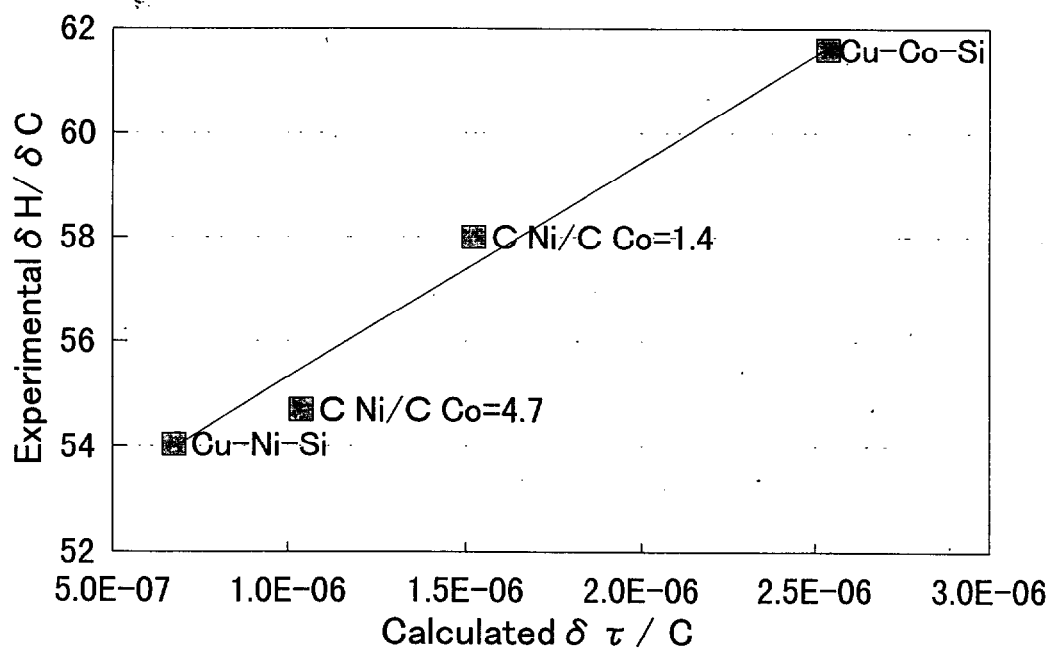


Fig.7-8 Relationship between calculated and experimental hardening parameter.

4. 小括

本章においては、析出型銅合金の製造工程における合金設計における新しいアプローチについての手順と考え方をさらに発展させた析出相設計技術の考え方、およびそれぞれの実例を示した。

(1) 6章において選定されたCu-Ni-Mn-P合金の計算結果を用いて、析出、組織予測モデルおよび特性予測モデル計算による時効条件の選定を行うことにより、降伏強さ500N/mm²、引張り強さ630N/mm²、導電率60%IACSを有する電子機器用合金を開発した。本合金は、強度と導電率のバランスを生かして電子機器用材料であるリードフレーム、コネクタ材料等の応用が期待される。

(2) 析出型銅合金における析出相結晶構造、晶癖面はいくつかのグループに分類され、析出相を形成する元素において、ある元素が占める原子位置に同じ結晶構造をもつ他の化合物の等価な原子位置を占める元素で置換することによって、析出成分の溶体化温度領域および時効温度域での固溶限ならびに析出相と母相の晶癖面での整合歪み量を制御でき、析出硬化量をさらに向上させることができる可能性がある。上記の考え方に基づき、Cu-Ni-Co-Si合金において合金成分の組成比を、それぞれ、 $C_{(Ni, Co)}/C_{Si}=2.0$ 、 $C_{Ni}/C_{Co}=1.4$ とすることにより、最大の析出強化量が得られると予測され、実験的にも、920N/mm²の引張り強さ、40%IACSの導電率が得られることが判った。有害元素を用いないペリウム銅の代替化バネ用合金として有望視される。

7章文献

(7-1) J. O. Linde: Ann. d. Phy., 15 (1932), 219

8章. 総括

本研究では、電子機器用析出型銅合金における工程設計について析出現象および組織変化現象を解析し、それらの結果に基づき、析出組織予測および特性予測モデルを作成し、製造工程における組織、特性変化をシミュレーション的手法によって制御する技術について検討した。また、従来にない優れた電子機器用析出型銅合金の開発を行うためには、これらのシミュレーション技術に加えて、新たな合金系において検討を行う必要がある。そこで、それらの合金系を選定する技術が必要となるため、結晶学的見地から合金設計のアプローチと合金系選定を行った。その結論としては、以下の通りである。

2章「電子機器用析出型銅合金における析出組織変化の挙動および添加元素の影響」では、実用合金において材料特性制御を行うために重要と考えられる析出の速度論的特徴および時効条件と析出硬化挙動の関係について、Cu-Fe系合金、Cu-Cr系合金、Cu-Ni-Si系合金を用い、等温時効法による解析を行い、析出速度論的、析出硬化理論による考察を行った。

Cu-Fe系合金においては、時効過程で生成する析出硬化相が γ -Feであり、時効温度には依存しないが、溶質元素と空孔との相互作用が強く、時効温度への焼入れによってクラスター化が起こり、析出相の核生成は時効初期段階に限定され、相成長は拡散律速反応よりも時間依存性が小さい特徴を示す。また、1mass%Fe組成では、りん添加量が0.012mass%を越えると時効後期に Fe_3P が析出し、2段硬化挙動を示すようになる。

Cu-Cr系合金においては、高温側では非整合な析出相(bccCr)、低温側では準安定整合相が確認され、Cr量の増加とともに析出速度、析出硬化量ともに大きくなる。析出進行過程において時効初期に核生成が起こり、成長は拡散律速反応によるものと考えられた。

Cu-Ni-Si系合金においては、高温域での析出相は非整合な Ni_2Si 、低温域での析出相は整合な Ni_3Si および部分整合な Ni_2Si であることが確認され、Ni/Si比が2で析出硬化量が極大値を示した。析出進行過程においても核生成が起こり、成長は拡散律速反応によるものと考えられた。

3章「電子機器用析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織変化および材料特性」では、製造プロセスにおける組織変化および析出現象を解明し、熱間圧延過程および冷間圧延、焼鈍過程における組織および析出現象を制御するパラメータを抽出した。熱間圧延においては、加工変形によって導入された格子欠陥によって析出が促進される傾向を示すが、再結晶を伴う場合には、その効果は消滅するため、析出挙動に大きな影響を及ぼさない。冷間圧延、焼鈍工程

においては、冷間加工が焼鈍工程での析出を促進する効果を持ち、存在する析出相は再結晶挙動に影響を与えるが、生成する析出相の母相との整合歪み量、界面構造および析出相構成元素によってその効果の大きさは異なる。特に、再結晶進行過程における析出相と結晶粒界との相互作用において、Cu-Fe系合金は、析出相が粗大である条件で、粒界の通過による析出相の非整合化が粒界のピン留め効果をもたらしていると考えられるのに対し、Cu-Ni-Si系合金では、むしろ粒界通過による析出相と母相の間に生じる整合歪みの緩和が再結晶を助長する効果を示し、析出分布状態の影響に加えて析出相と母相の界面構造変化が再結晶抑制効果に大きな影響をもたらすと考えられた。

4章「析出型銅合金の製造プロセスにおける析出組織の予測モデル」では、2章および3章で得られた知見に基づき、析出状態および組織状態の予測技術について検討を行った。熱間圧延工程においては、析出抑制を目的として、Johnson-Mehl-Avramiの式に加算則を適用して固溶溶質量（および析出量）の予測計算を行うモデルを開発し、実用合金にてその妥当性を確認した。また、冷間圧延、焼鈍工程においては、再結晶および析出における古典的核生成成長理論およびLanger, Schwarzの析出モデル式を組み合わせることによって、析出と再結晶現象が競合する場合の析出組織予測モデルを構築し、実用合金にてモデルの妥当性が確認された。しかしながら、再結晶分率の変化については、Cu-Ni-Si合金の一部のデータにおいて実験値と計算値にやや開きが見られ、再結晶粒成長モデルの析出相と母相の相互作用の取り扱いについて課題を残した。今後、モデルを汎用化し、加熱工程全般へのプロセス制御に応用するには、冷間圧延、焼鈍工程の再結晶モデルについてさらに精度を上げる必要はあるが、熱間圧延工程および冷間圧延、焼鈍工程における析出組織予測モデルを組み合わせることより、製造プロセスにおける一貫した析出組織の予測については、基本的な見通しを得ることができた。

5章「析出型銅合金の製造プロセスにおける材料特性の予測モデル」では、析出型銅合金の製造工程における強度特性制御を行うために、4章で示した冷間圧延、焼鈍工程における析出組織予測モデル計算結果をベースとし、材料強度学的モデルを考慮して、強度特性を予測する計算手法を検討し、その妥当性を確認した。以上の結果を用いることにより製造条件と材料強度特性の関係を把握できるため、計算手法による工程設計が可能であると考えられる。

6章「結晶学的方位関係を考慮した析出型銅合金の設計」では、析出相結晶構造に基づく合金設計モデルについて検討し、析出相が直交結晶軸を持つ結晶系および六方晶系結晶系の構造であるという条件のもとで、特性の優れた可能性の高い析出型銅合金が選定され、歪み強化理論に基づき析出硬化能を整理し、実験的にその妥当性を確認した。

7章「合金設計ならびにプロセス設計技術を用いた高強度高導電性銅合金の開発」では、上記した合金設計モデルおよび析出、組織および特性予測モデルを活用し、次世代合金の開発を試みた。Cu-Ni-Mn-P合金やCu-Ni-Co-Si合金等が新しい電子機器用析出型銅合金系として有望な特性を示すことが示唆された。

以上に示した研究結果より、実験に依存した合金開発及び工程設計プロセスを大幅に少なくして、早期に高性能な電子機器用析出型銅合金が開発できる可能性が開けてきた。最終製品の性能をさらに精度よく設計および予測するためには、冷間圧延、焼鈍工程における析出組織予測における再結晶モデルの現象的取り扱い精度の向上や合金設計モデルにおける化合物データベースの構築ならびに銅系状態図計算用熱力学パラメータの整備などが不可欠であり、今後の研究課題である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始わたって懇切なる御指導、御教示を賜りました東京工業大学大学院 理工学研究科教授 里 達雄 先生に心より感謝申し上げます。本論文をまとめるにあたり、御指導、御助言を賜りました東京工業大学大学院 理工学研究科教授 神尾 彰彦 先生、同教授 入戸野 修 先生、同教授 松尾 孝 先生、ならびに同大学院総合理工学研究科教授 加藤 雅治 先生に心から感謝いたします。

本研究の機会を与えて頂きました古河電気工業株式会社 日光伸銅工場長 中野耕作 博士に厚くお礼申し上げます。

研究を遂行するにあたり、ご高配、御指導頂きました 同社メタル総合研究所 志賀 章二 前所長 ならびに 同所 佐藤 矩正 所長に対しまして深く感謝いたします。また、本論文の作成にあたりまして有意義な御助言を頂きました同所グループリーダー 大滝 光弘 博士に感謝致します。本研究における実験の実施に際し、多大なる御協力を頂きました 同所 大栗章弘 氏に感謝致します。本論文をまとめるにあたり、ご協力頂きました 山崎 明 主任研究員、鈴木 裕二 主任研究員に感謝いたします。

最後に、本論文を完成させるにあたり、甚大なる理解と支援をしてくれた妻 麻子、長女 彩香に深く感謝致します。

2000 年 藤原 英道