Cu-Ni-Sn-P 合金の応力緩和特性の解明

西嶋文哉^{1,*} 野村幸矢² 渡邊千尋³ 門前亮一³

¹金沢大学大学院自然科学研究科機能機械科学専攻

²神戸製鋼所株式会社アルミ・銅カンパニー

³金沢大学大学院自然科学研究科システム創成科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 6 (2008), pp. 427-432

© 2008 The Japan Institute of Metals

Investigation on Stress Relaxation Behavior in Cu-Ni-Sn-P Alloys

F. Nishijima^{1,*}, K. Nomura², C. Watanabe³ and R. Monzen³

¹Division of Mechanical Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

²Aluminum & Copper Company KOBE STEEL, LTD, Shimonoseki 752-0953

³Division of Innovative Technology and Science, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

The effects of alloying elements on the stress relaxation property of Cu-Ni-Sn-P alloys have been investigated using Cu-1.5 at% (1.4 mass%) Ni alloys, Cu-0.75 at% (0.7 mass%) Ni-0.75 at% (1.4 mass%) Sn alloys and Cu-1.5 at% (2.8 mass%) Sn alloys with and without 0.14 at% (0.07 mass%) P. Adding Sn to Cu enhances the resistance to stress relaxation by dragging atmospheres of Sn atoms behind dislocations. The Cu-Ni-P alloy exhibits better stress relaxation property than the Cu-Ni and Cu-P alloys, probably because atoms caused by pairs of P and Ni chemical binding are dragged by moving dislocations. Annealing of the Cu alloys with P at a low temperature of 300°C for a short time brings about higher stress-relaxation resistance. This is ascribed to the decrease in mobile dislocation density by segregation of P atoms on dislocations during the annealing. Adding 0.1 at% (0.04 mass%) Mg to the Cu-Ni-Sn-P alloy decreases the amounts of Ni and P dissolved in the Cu matrix, resulting in lower stress-relaxation resistance. The addition of 0.1 at% (0.09 mass%) Fe to the Cu-Ni-Sn-P alloy is effective for the improvement of stress relaxation property.

(Received December 4, 2007; Accepted February 27, 2008)

Keywords: copper-nickel-tin-phosphorus alloy, alloying elements, stress relaxation property, solute atmosphere dragging, low-temperature annealing

1. 緒 言

近年、カーエレクトロニクスの発達と自動車の高性能化に伴い、急速に車載電装品の高集積化、高密度実装化が進んでおり、これらの電装品に用いられているワイヤーハーネスやコネクタなどの相互接続部品の小型化が求められてきている。また自動車用ワイヤーハーネス接続部コネクタは、エンジンルーム内でもしばしば使用され、熱影響に耐える応力緩和特性が特に要求されてきている。しかし、従来自動車用コネクタとして広く使用されてきた黄銅(Cu-30 mass%Zn合金)や、りん青銅(Cu-8 mass%Sn-0.1 mass%P合金)などの銅合金では近年の応力緩和特性のニーズに対応できなくなってきた¹⁾。このため最近になって、りん青銅のパネ特性を活かしつつ、導電率と応力緩和特性を向上させた固溶強化型Cu-(0.85 mass%~1.5 mass%) Ni-(0.9 mass%~1.5 mass%) Sn-(0.05 mass%~0.07 mass%) P系合金が開発され使用されている²⁾。この合金中の添加元素の中で、Snは銅合金への添加により応力緩和特性が向上することが従来か

ら知られており、これはCu原子とSn原子の半径比が大きいことから、コトレル雰囲気を形成し、転位を固着するためと理解されている³⁾。また、最近Cu-Ni-Sn系合金にPを添加すると応力緩和特性が向上することが報告されている¹⁾。しかし、Cu-Ni-Sn合金系の応力緩和特性についてこれまで系統的に調べられておらず、Sn, Ni, Pの添加が応力緩和特性へ与える影響は十分に理解されていない。

本研究では、純CuとCu-1.5 at% (1.4 mass%) Ni, Cu-0.75 at% (0.7 mass%) Ni-0.75 at% (1.4 mass%) Sn, Cu-1.5 at% (2.8 mass%) Sn合金、並びにこれらの合金に0.14 at% (0.07 mass%) Pを添加した合金を作製し、Cu-Ni-Sn-P系合金の応力緩和特性へのNi, Sn, Pの役割を調査した。加えて、0.1 at% (0.04 mass%) Mgまたは0.1 at% (0.09 mass%) Fe(以後at%は%と表す)を添加したCu-0.75%Ni-0.75%Sn合金とCu-0.75%Ni-0.75%Sn-0.14%P合金を作製し、本合金系のさらなる応力緩和特性の向上を試みた。MgとFeを選んだ理由は、自動車用コネクタ材料として利用されているCu-Ni-Si系合金にMgを微量添加すると応力緩和特性が向上すること³⁻⁵⁾、Cu中にFeとPが同時に存在するとき応力緩和特性が向上すること⁶⁾が報告されているからである。

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

2. 実験方法

99.99%Cu と Cu-1.5%Ni, Cu-1.5%Sn, Cu-0.75%Ni-0.75%Sn 合金, およびこれらに 0.14%P を添加した合金を溶製した. 以後, P を含まない合金を P 無添加合金, P を含む合金を P 添加合金と呼ぶ. さらに Cu-0.75%Ni-0.75%Sn 合金と Cu-0.75%Ni-0.75%Sn-0.14%P 合金に 0.1%Mg と 0.1%Fe を添加した合金を作製した. 鑄造後, 均質化処理, 50%の冷間圧延を行った後, 650°C で 5 min の焼鈍を行った. 焼鈍によりいずれの合金においても再結晶が生じ, このとき, 結晶粒径はすべての合金において約 10 μm であった. 焼鈍後の試料に 40%冷間圧延を施した. なお, 一部の試料については 300°C で 30 s の低温焼鈍を行った.

650°C で 5 min 焼鈍後の試料より薄膜試料を作製し, 日本電子製 2010FEM 型透過電子顕微鏡(TEM)を用いて加速電圧 200 kV にて内部組織観察を行った.

40%の冷間圧延後, および 300°C の低温焼鈍後の各試料の導電率を渦電流式導電率計により 10 回測定し, その平均を求めた. また, 各試料から平行部が 20 mm $\times$ 6 mm $\times$ 0.25 mm の板状肩付き引張試験片を圧延方向と平行に切り出した. これらの試料をインストロン型万能試験機を用いて, 初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて 20~250°C の温度範囲で引張試験を行った. さらに, 圧延方向に平行なスパン長さ 30 mm の試料を作製し, 日本伸銅協会技術標準(JCBA)⁷⁾に従い片持梁方式で応力緩和試験を行った. この際, 試料には室温の 0.2%耐力の 8 割となるように初期たわみを与え, 180°C の窒素雰囲気中に 24 h 保持した後, 永久たわみ量を測定した. 永久たわみ量を初期たわみ量で除した応力緩和率を求めた.

3. 実験結果

3.1 基本的な機械的・電気的性質とミクロ組織

本研究で用いた合金の基本的な機械的・電気的性質を調べるために, 引張試験および導電率測定を行った. 得られた P 無添加合金と P 添加合金の 0.2%耐力, 伸びを Table 1 に示す. P 添加合金の測定結果は括弧内に示す. 純 Cu への Sn 添加による固溶強化量は Ni を添加した場合と比べ大きい. また純 Cu 及び 3 種類の合金への P 添加により耐力が増加している. 伸びは Ni の添加割合が大きくなると減少し, P 添

Table 1 0.2% proof stress, elongation and electrical conductivity for 0.14P-free and added Cu, Cu-1.5Ni alloys, Cu-0.75Ni-0.75Sn alloys and Cu-1.5Sn alloys.

Specimen	0.2% proof stress (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
Cu-(0.14P)	150 (290)	10 (8)	100 (65)
Cu-1.5Ni-(0.14P)	350 (380)	4 (4)	48 (41)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.14P)	370 (410)	6 (6)	36 (33)
Cu-1.5Sn-(0.14P)	460 (470)	8 (8)	28 (25)

加によりほとんど影響を受けない.

Table 1 に導電率測定の結果を併せて示す. 同原子割合の Ni, Sn を添加した場合には Sn の添加により導電率は大きく低下している. P 無添加材において得られた導電率の値は, Cu の比抵抗への Sn, Ni の単位濃度当たりの寄与⁸⁾を用いて推定した値とほぼ一致した. これらの合金に P を添加することにより導電率は低下する.

TEM を用いて各試料の内部組織観察を行った. その結果, Ni と P を同時に含む合金のみで, Fig. 1 に示すような直径約 15 nm の球状粒子が観察された. エネルギー分散型元素分析, 制限視野回折像の解析の結果, これら粒子は Ni_{12}P_5 ⁹⁾ 金属間化合物であることが判明した. 導電率測定と Ni, P の Cu の比抵抗値への寄与から Ni_{12}P_5 相の体積分率を見積もと約 0.002 となり, 添加した 0.14%P のうち約 1/4 が析出相に使われていることが分かった.

3.2 応力緩和特性

Fig. 2 に 180°C における応力緩和試験の結果を示す. 縦軸に応力緩和率, 横軸に保持時間を示している. 応力緩和特性は応力緩和率が小さいほど優れる. 各合金ともに応力緩和率

Fig. 1 TEM image of Ni_{12}P_5 particles in a Cu-1.5Ni-0.14P alloy before cold rolling by 40% reduction.

Fig. 2 Stress relaxation property for pure Cu, and Cu-P, Cu-Ni, Cu-Sn, and Cu-Ni-P alloys, tested at 180°C.

Table 2 Stress relaxation rate for 0.14P-free and -added Cu, Cu-1.5Ni alloys, Cu-0.75Ni-0.75Sn alloys and Cu-1.5Sn alloys before and after annealing at 300°C for 30 s, tested at 180°C for 24 h.

Specimen	Stress relaxation rate (%)	
	Before annealing	After annealing
Cu-(0.14P)	50 (34)	45 (32)
Cu-1.5Ni-(0.14P)	45 (20)	42 (16)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.14P)	28 (23)	26 (15)
Cu-1.5Sn-(0.14P)	23 (23)	20 (18)

は初期段階で急激に増加し、徐々にその増加割合は小さくなり、ほぼ一定値をとる。本研究では各合金の応力緩和特性は、一般に広く用いられている 24 時間保持後の応力緩和率を用いて評価を行った。Table 2 の中欄に P 無添加合金、P 添加合金の応力緩和率を示す。純 Cu への Ni 添加は応力緩和率にほとんど影響を与えない。一方で、Sn の添加は応力緩和率を低下させ、添加量が多いほどその低下は顕著である。純 Cu に P を微量添加すると応力緩和率は低下するが、Cu-Sn 合金では P を添加しても実質的に変化していない。しかし、Cu-Ni 合金への P の添加は応力緩和率を著しく低下させる。

応力緩和は比較的短距離の転位運動によるクリープ現象によると考えられており¹⁰⁾、転位の易動度に大きな影響を受ける。一般に、固溶原子によるコトレル雰囲気形成されると転位の易動度は低下し、この時、応力-ひずみ曲線上にしばしばセレーションが発生することが知られている^{11,12)}。したがって、本合金においても、固溶 Sn, Ni, P によってコトレル雰囲気が形成されているならば、応力-ひずみ曲線上にセレーションが発生することが期待される。そこで、各合金の 180°C における引張試験を行った。得られた結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。Ni だけを含む合金ではセレーションは観察されず、Sn が含まれるとセレーションが発生した。また、Sn の添加量が増加するとセレーションの応力振幅が大きくなっている。一方 Cu に P を添加してもセレーションは認められず、また Cu-Sn 合金に P を添加してもセレーションの応力振幅はほとんど変化していない。ところが、Ni と P が同時に存在する場合にはセレーションが観察される。従って、Sn 添加および Ni と P の複合添加による応力緩和率の低下は、コトレル雰囲気形成により転位運動への粘性抵抗が増加したことによると理解することができる。

一般に、固溶強化合金に低温焼鈍を施すとバネ特性が向上することが知られている。そこで本研究においても、各合金の 40% 冷間圧延後に 300°C で 30 s の焼鈍を施した。焼鈍後の応力緩和率を Table 2 の右欄に示す。P 添加合金の値は括弧内に示す。P 無添加合金の応力緩和率は焼鈍により若干低下した。一方で、P 添加合金では焼鈍により応力緩和率は大きく低下する。特に Cu-Ni-Sn-P 合金への焼鈍の効果は顕著である。

3.3 Mg と Fe 添加の効果

Table 3 に Cu-0.75%Ni-0.75%Sn, Cu-0.75%Ni-0.75%

Fig. 3 Stress-strain curves for Cu-1.5Ni, Cu-0.75Ni-0.75Sn and Cu-1.5Sn alloys, tested at 180°C.

Fig. 4 Stress-strain curves for Cu-1.5Ni-0.14P, Cu-1.5Sn-0.14P and Cu-0.14P alloys, tested at 180°C.

Sn-0.14%P 合金に Mg, Fe を添加した際の 0.2% 耐力、導電率、応力緩和率を示す。0.1%Mg, 0.1%Fe を添加した場合の値は括弧内に示す。Mg 添加により強度は向上する。また、Mg 添加により Cu-Ni-Sn 合金の導電率は減少しているのに対して、逆に Cu-Ni-Sn-P 合金においては導電率が上昇している。このことから、Cu-Ni-Sn-P 合金の Ni_{12}P_5 の析出量が Mg 添加により増加していることがわかる。応力緩和率は P を含まない合金への Mg の添加で若干低下し、Ni と P を同時に含む合金では逆に増加する。

過去に Cu-0.5 mass%Mg 合金の 150°C における引張試験において、応力-ひずみ曲線上にセレーションが発生することが報告されている¹¹⁾。これは固溶 Mg によりコトレル雰囲気が形成され、転位運動の粘性抵抗が増加するためと解釈されている。従って、本合金においても Mg 添加による応力緩和特性の向上は転位運動の粘性抵抗の増加によるものと理解される。一方、Ni と P を含む合金への Mg 添加は Ni_{12}P_5 の析出量の増加をもたらす。母相内の Ni と P の固溶量を減少させる。その結果、固溶 Ni と P による転位運動への粘性抵抗が減少し、Mg 添加による増加分を上回ったため応力緩和率が増加したと考えることができる。

Fe を添加するといずれの合金においても、強度は向上し

Table 3 0.2% proof stress and electrical conductivity for Cu-0.75Ni-0.75Sn-0.14P and Cu-0.75Ni-0.75Sn alloys with and without 0.1Mg and 0.1Fe, and stress relaxation rate for the alloys before and after annealing at 300°C 30 s, tested at 180°C for 24 h.

Specimen	0.2% proof stress (MPa)	Electrical conductivity (%IACS)	Stress relaxation rate (%)	
			Before annealing	After annealing
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.1Mg)	370(390)	36(35)	28(26)	26(24)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-0.14P-(0.1Mg)	420(450)	33(35)	23(25)	15(17)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.1Fe)	370(380)	36(30)	28(28)	26(25)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-0.14P-(0.1Fe)	420(440)	33(30)	23(21)	15(13)

導電率は減少する。Fe を添加したとき Cu-Ni-Sn 合金の導電率の変化は、Fe の Cu への添加による比抵抗値への寄与⁸⁾から推定される導電率の減少とほぼ一致した。従って、添加した Fe はすべて Cu 母相中に固溶していると判断できる。P を含まない合金の応力緩和率は Fe 添加によりほとんど変化しないのに対して、P 添加合金の応力緩和率は低下している。このことから Fe と P の複合添加が応力緩和特性の向上に有効であることが、本研究においても確認された。

4. 考 察

前述のように、Cu に Ni を添加しても応力緩和率はほとんど変化せず、Sn 添加により応力緩和率は大きく低下する。これは、Cu-Ni 合金では 180°C における引張試験にてセレーションが観察されず、対して Cu-Sn 合金ではセレーションが認められた事実より、コッレル雰囲気形成による転位運動への粘性抵抗の寄与によると理解できる。コッレル雰囲気による転位の引きずり抵抗 τ は次式のように与えられる¹³⁾。

$$\tau = \frac{\alpha A^2 c v}{b D k T \Omega} \quad (1)$$

ここで、 α は定数、 Ω は溶質 1 原子当たりの体積、 b はパーガースペクトルの大きさ、 c は溶質濃度、 D は溶質原子の拡散係数、 v は可動転位速度であり、 kT は通常の意味をもつ。また、 A は次式で与えられる。

$$A = \frac{4(1+v)}{3(1-v)} G b \varepsilon R^3 \quad (2)$$

v はポアソン比、 G は剛性率、 ε は溶質原子と母相原子の半径比、 R は溶質原子の半径である。式(1)、(2)によれば、 τ は v , c , ε , D に依存する。

応力緩和試験中に緩和される応力 $\Delta\sigma$ は、ヤング率 E 、たわみによる塑性ひずみ ε_{pl} を用いて次式によって表される。

$$\Delta\sigma = E \varepsilon_{pl} \quad (3)$$

ここで初期たわみ量を与える応力と永久たわみ量を与えるために必要な応力を計算し、その差分から $\Delta\sigma$ を求めた。各合金の応力-ひずみ曲線の弾性領域の傾きから $E=128$ GPa が得られ、これらは報告されている純 Cu の $E=130$ GPa¹⁴⁾ とほぼ一致している。これらの値より平均塑性ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{pl}$ を求め、 $\varepsilon_{pl} = \rho b v$ の関係より v を概算した。ここで、初期転位密度 ρ はいずれの合金においても等しいと仮定し $\rho=10^{15}$ m⁻²¹⁵⁾ を用いた。パーガースペクトルの大きさは $b=2.6 \times 10^{-10}$ m を用いた。得られた v 値は合金の種類に関係なく

10^{-16} ms⁻¹ 程度となった。

v 値、式(1)、(2)をもちいて、 τ 値を求めた。ここで、 $v=0.33$, $G=5.2 \times 10^{10}$ Pa, Sn と Ni の原子半径 $R=1.41 \times 10^{-10}$ m¹⁴⁾, 1.25×10^{-10} m¹⁴⁾, Cu に対する原子半径比 $\varepsilon=+13.8\%$, -2.3% を用いて、Cu-Ni 合金, Cu-Sn 合金において、それぞれ $A=1.37 \times 10^{-30}$ Nm², 1.14×10^{-29} Nm² を得た。これらの値と、Cu 中の Sn と Ni の 180°C における拡散係数 $D=2.31 \times 10^{-27}$ m²s⁻¹²⁾, 1.65×10^{-31} m²s⁻¹¹⁴⁾, $\alpha=4$, $c=0.015$, $k=1.38 \times 10^{-23}$ Nmk⁻¹, 上記の b から、180°C において、Cu-Sn 合金では $\tau=1.1$ Pa, Cu-Ni 合金では $\tau=3.4 \times 10^3$ Pa という値が得られた。従って、コッレル雰囲気形成が形成されたならば、転位の引きずり抵抗は Cu-Sn 合金より Cu-Ni 合金の方が大きくなり、Cu-Ni 合金の応力緩和率が Cu-Sn 合金より大きくなるという実験事実と矛盾する。

吉永らによれば¹⁶⁾, コッレル雰囲気形成のためには、可動転位速度 v は臨界速度 v_0 より小さくしなければならないとされている。コッレル雰囲気形成のための臨界速度 v_0 は次式のように表される¹⁶⁾。

$$v_0 = \frac{3+2\sqrt{2}}{2} \frac{AD}{kTb^2} \quad (4)$$

式(4)から、Cu-Sn 合金, Cu-Ni 合金における v_0 は、180°C でそれぞれ 1.8×10^{-16} ms⁻¹, 1.6×10^{-21} ms⁻¹ と見積もられる。先ほど求めた $v \approx 10^{-16}$ ms⁻¹ と式(4)より得られた v_0 値を比較すると、Cu-Sn 合金ではほぼ同程度の値となっているのに対して、Cu-Ni 合金における v_0 値は $v \approx 10^{-16}$ ms⁻¹ よりも大幅に小さくなっている。したがって、Cu-Sn 合金では 180°C において、溶質 Sn 原子によるコッレル雰囲気が形成され、転位運動に対する抵抗をもたらしているのに対し、Cu-Ni 合金においてはコッレル雰囲気が形成されていないと推察される。もしこれが事実ならば、Cu-Ni 合金の場合、180°C より高温において引張試験を行うと、 v_0 値が大きくなるためコッレル雰囲気が形成され、セレーションの発生が予想される。一方 Cu-Sn 合金では 180°C より低い温度においてはコッレル雰囲気が形成できず、セレーションの発生は起こらないと考えられる。実際に、Cu-Ni 合金を 250°C で Cu-Sn 合金を 100°C で引張試験を行った結果、Cu-Sn 合金では予想通りセレーションは認められなかったが、Cu-Ni 合金においてもセレーションは発生しなかった。 v_0 の値から考えると、350°C 以上の温度では Cu-Ni 合金においてもセレーションが発生し、転位への引きずり抵抗となると期待される。以上のことから、180°C において Cu-Ni 合金では溶質 Ni 原子は転位運動への引きずり

抵抗とはならず、応力緩和特性改善への寄与は小さいと理解できる。一方 Cu-Sn 合金においては、溶質 Sn 原子によるコトレル雰囲気形成され、応力緩和率が低下したと結論される。

Fig. 3 に見られるように、Sn の添加量を増加させるとセレーションの応力振幅が大きくなる。Russell¹⁷⁾によると、セレーションの応力振幅は溶質濃度に比例する。また、式(1)より、コトレル雰囲気による転位の引きずり抵抗は溶質濃度と比例する。従って、Sn の添加量を増加させると転位の粘性抵抗が大きくなり、その結果応力緩和率が低下したと理解される。

Cu に P を添加した場合、応力緩和率は若干低下するが、180°C における応力-ひずみ曲線上ではセレーションが認められなかった(Fig. 4)。上記と同様に、Cu-P 合金における v_0 値を見積もった。 $A = 6.42 \times 10^{-30} \text{ Nm}^2$ 、Cu 中の P の 180°C における拡散定数 $D = 6.33 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ¹²⁾、上述の b 、 k から、180°C において $v_0 = 2.8 \times 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ が得られた。この値は上述の $v \approx 10^{-16} \text{ ms}^{-1}$ より大きい。従って Cu-P 合金では 180°C において P 原子によるコトレル雰囲気形成されていると判断できる。しかし、Cu-P 合金においては転位の引きずり抵抗 τ は $2.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度となり、Cu-Sn 合金の $\tau = 1.1 \text{ Pa}$ に比べて非常に小さい。このことから、180°C においては P 原子の与える転位への引きずり抵抗は非常に小さく、P 原子が転位と共に移動していると推定される。これが事実ならば、Cu-P 合金を 180°C より低い温度で引張試験を行うと、応力-ひずみ曲線上にセレーションが現れると予想される。そこで、Cu-0.14%P 合金を 50, 100°C で引張試験を行った。しかし、応力-ひずみ曲線上にセレーションは発生しなかった。これは P の添加量が小さいためと考え、P 添加量を増加させた Cu-1.5%P 合金を用いて 50, 100, 180°C の各温度にて、引張試験を行った。得られた応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す。50, 180°C ではセレーションは観察されず、100°C においてのみセレーションが発生した。従って、180°C において P 原子はコトレル雰囲気を形成するが、引きずり抵抗が小さいため、P の添加によって応力緩和率は実質的に変化しなかったと言えよう。

Fig. 5 Stress-strain curves for a Cu-1.5P alloy, tested at 50, 100 and 180°C.

Cu に Ni と P を単独添加しても応力緩和率に大きな影響を与えない(Table 2)。ところが Cu 中に Ni と P が同時に存在することにより応力緩和率が著しく低下し、また応力ひずみ曲線上にはセレーションが観察された(Fig. 4)。Cu 中において Ni と P は様々な化合物を形成することが知られており¹⁸⁾、3.1 で述べたように、本研究で用いた合金においても Ni と P が同時に存在する場合には、 Ni_{12}P_5 析出物を形成していた。従って、Cu 中において P と Ni は親和力が大きく、転位と共に運動する P 原子と固溶 Ni 原子が化学的親和力によって、転位運動への抵抗となっていると考えられる。P と Ni の複合添加による顕著な応力緩和率の低下は、このことに原因を帰することができる。

40%圧延後に 300°C で 30 s の焼鈍を施しても、P を含まない合金の応力緩和率にはあまり変化は見られないが、P 添加合金の応力緩和率は著しく低下した(Table 2)。上述のように、応力緩和は短距離の転位運動によるクリープ現象であるため¹⁰⁾、応力緩和特性は可動転位密度に大きく依存する可以考虑することができる。P は 300°C において Ni, Sn に比べ D が大きく、また ϵ も -14.8% と大きいことから、比較的短時間の焼鈍中においても、P 原子による転位の固着が起こっていると推察される。固溶強化型 Al-Mg 合金において、Mg によって転位が固着されると応力-ひずみ曲線上に降伏現象が現れることが報告されており¹⁹⁾、本研究においても、焼鈍によって P による転位の固着が起こっているのならば、焼鈍後の応力-ひずみ曲線上に降伏現象が現れることが期待される。そこで、焼鈍前後の P 添加合金を用いて、180°C で引張試験を行った。一例として Cu-1.5%Ni-0.14%P 合金の焼鈍前後の応力-ひずみ曲線を Fig. 6 に示す。焼鈍を行った試料では降伏現象が観察されるのに対して、焼鈍前の試料では観察されない。従って、短時間焼鈍中に、P 原子による転位の固着が生じ可動転位の数が減少するため、応力緩和率が著しく低下したと理解される。

Cu 中に Fe と P を複合添加すると応力緩和率は低下した(Table 3)。Cu 中において Fe は Ni と同様に P との化合物を作ることが知られている¹⁸⁾。従って Cu-Ni-P 合金の場合と同様に P と Fe が対となって転位を固着し、大きな引きず

Fig. 6 Stress-strain curves for a Cu-1.5Ni-0.14P alloy before and after annealing at 300°C for 30 s, tested at 180°C.

り抵抗を与え、そのため応力緩和率が低下したと考えることができる。

5. 結 言

純 Cu と Cu-1.5%Ni, Cu-0.75%Ni-0.75%Sn, Cu-1.5%Sn 合金並びにそれらに 0.14%P を添加した合金を用い、Ni, Sn, P の応力緩和特性への影響を調べた。さらに Cu-0.75%Ni-0.75%Sn 合金とそれに 0.14%P を添加した合金の応力緩和特性への 0.1%Mg と 0.1%Fe 添加の効果も検討した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) Cu に Sn を添加すると、Sn 原子がコッテレル雰囲気を形成し、転位の引きずり抵抗が増加した結果、応力緩和率が低下する。

(2) Cu への Ni と P の複合添加は応力緩和率を著しく低下させる。これは P と、P と親和力の大きい Ni が対となって転位を固着し、大きな引きずり抵抗をもたらすためと考えることができる。

(3) P を添加した Cu 合金は低温焼鈍により応力緩和率が低下する。これは焼鈍により P 原子が転位に固着し、可動転位密度が減少することに帰することができる。

(4) Ni と P を含む合金への 0.1%Mg の添加は Cu 母相中の Ni と P の固溶量を減少させ、応力緩和率を増加させる。

(5) P を含む合金への 0.1%Fe の微量添加は応力緩和率の低下に有効である。

金沢大学大学院自然科学研究科の田崎和江教授には電子顕微鏡の使用にご協力いただいた。付記し、感謝の意を表す。

文 献

- 1) M. Nishihata and A. Sugawara: Bull. Inst. Metals **32**(1993) 334-336.
- 2) A. Sugawara and Y. Hana: Mater. Japan **37**(1998) 271-273.
- 3) T. Ogura: J. JCBRA. **38**(1999) 274-280.
- 4) T. Usami, T. Hirai, M. Kurihara, Y. Ohyama and T. Eguchi: J. JCBRA. **40**(2001) 294-300.
- 5) M. Mizuno, Y. Itumi, T. Ogura and T. Hamamoto: J. JCBRA. **38**(1999) 291-297.
- 6) K. Nomura: J. JRICu. **41**(2002) 192-196.
- 7) *Standard methods for stress-relaxation test for materials and structures*, (Japan Copper and Brass Research Association, 2001).
- 8) S. Komatsu: J. JRICu. **41**(2002) 1-9.
- 9) M. Murayama, A. Belyakov, T. Hara, Y. Sakai, K. Tsuzaki, M. Okubo, M. Eto and T. Kimura: J. Electron Mater. **35**(2006) 1787-1792.
- 10) E. Sato, T. Yamada, H. Tanaka and I. Jinbo: J. JILM. **55**(2005) 604-609.
- 11) R. Monzen and C. Watanabe: Mater. Sci. Eng. A In press.
- 12) C. Watanabe, R. Monzen and K. Tazaki: J. Mater. Sci. **43**(2008) 635-641.
- 13) S. Takeuchi: Phil. Mag. **40**(1979) 65-75.
- 14) Japan Institute of Metals: *Kinzoku data book*, (Maruzen, 2004).
- 15) M. Müller, M. Zehetbauer, A. Borbély and T. Ungár: Scripta Mater. **35**(1996) 1461-1466.
- 16) H. Yoshinaga and S. Morozumi: Phil. Mag. **22**(1970) 1351-1365.
- 17) M. C. Chen and T. S. Lui: Metall. Mater. Trans. A **27A**(1994) 1691-1694.
- 18) Y. Yamamoto, H. Takano, M. Ohta and C. Tong: J. JRICu. **45**(2006) 153-157.
- 19) R. Horiuchi and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **29**(1965) 85-92.