Cu-Cr 複相合金の時効特性と強度に 及ぼす Zr の効果†

三原 邦照†† 竹内 孝夫 鈴木 洋夫

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 3 (1998), pp. 238-245

Effect of Zr on Aging Characteristics and Strength of Cu-Cr *in situ* Composite

Kuniteru Mihara, Takao Takeuchi and Hirowo G. Suzuki

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

The need for the development of the conductive materials with high conductivity and high strength is increasing to a large extent. In the previous studies, it was shown that the Cu-Cr *in-situ* composite has demonstrated excellent mechanical and electrical properties. The aim of the present study is to further strengthen this composite by adding a third element. In this work, Zr is selected as an alloying element because it has capacity for enhancing the precipitation hardening of the alloy.

The authors prepared Cu-15 mass%Cr-0.15 mass%Zr alloy and investigated its solidification structure, cold worked structure, and aging characteristics as follows.

(1) A band structure and heavily deformed structure exist in the Cu phase due to the accumulation of drawing strain.

(2) The specimens aged between 623 and 723 K surpass those of the as-rolled specimens with regard to 0.2 PS and σ_B .

(3) The TEM observation showed that three types of precipitates exist after aging. i.e., precipitates on vacancies, dislocations and grain boundaries. The precipitates on dislocations contribute to the secondary hardening.

(Received August 8, 1997; In Final Form October 28, 1997)

Keywords: copper, chromium, *in-situ* composite, zirconium, band structure, precipitation, secondary hardening, strength, electrical conductivity

I. 緒 言

高導電性と高強度化を同時に達成するための Cu 基複相材料の開発が進められている。その例として Cu-Cr⁽¹⁾⁽²⁾, Cu-Ag⁽³⁾, Cu-Nb⁽⁴⁾⁽⁵⁾, Cu-Fe⁽⁶⁾等が挙げられるが、母相 Cu と第二相 Cr の組み合わせは製造コスト、溶解条件ならびにその特性から最良な材料と思われる。著者らは Cu-Cr 複相合金の良好な導電性を損なわず、なおかつ、更なる高強度化を目的に、Cu-Cr-X 系の合金探索を行い、Cr と親和力の大きい侵入型元素である C, N, B の微量添加を試みた。その中で特に C 添加合金は組成的過冷を促進させ鍛造組織を微細化し、従来の Cu-15 mass%Cr (以下、15Cr と称す) の導電率を保ちながら引張強度を向上させた材料の開発に成功した⁽⁷⁾。

今回は Zr に着目した。この元素は微量添加で Cu 母相の析出強化や、さらに Cu 中に残存する N, O 等と結合し、Cu の純度を上げることも期待できる。0.1~1.5 mass% の Cr を

含有する析出型の Cu 合金に Zr を複合添加した報告は多くある⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。例えば、その効果として、高強度化や耐熱性の向上が明らかにされている⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。しかしながら、本研究のように Cr を 15 mass% 添加した高 Cr の Cu-Cr 複相合金に添加した報告例は皆無である。

よって、Cu-15 mass%Cr に Zr を添加した材料 (以下、15CZ と称す) を作製し、鍛造組織と冷間加工組織について調査し、安達ら⁽²⁾の 15Cr と比較した。また、時効特性については、Jin ら⁽¹⁵⁾の 15Cr と本研究とはほぼ同じ製造履歴である永井ら⁽⁸⁾の Cu-0.88 mass%Cr-0.22 mass%Zr (以下は LCZ と称す) の特性と比較検討した。Zr 添加を行うことで冷間加工組織はバンド状の強化組織となり、時効特性は 15Cr ならびに LCZ に比べて格段に向上したので報告する。

II. 実 験 方 法

Cu(4N: 99.99%) と Cr(4N: 99.99%), Cu-50 mass%Zr の母合金を準備し、高周波真空溶解炉 (VIM) を用いて 45 mm × 45 mm × 120 mm の約 2 kg の 15CZ の鋳塊を溶製した。

† 1997年3月日本金属学会春期大会において発表

†† 古河電気工業㈱より派遣中(客員研究官)

溶解は真空炉の真空度を 2×10^{-2} Pa まで上げた後、乾燥 Ar ガスを 1×10^3 Pa まで注入し、溶解温度は約 1800 K、溶湯保持時間は約 20 min、鑄込み温度は約 1750 K で行った。溶製した鑄塊から分析試験片を切り出し、成分分析を行った。その結果を Table 1 に示す。

Table 2 に示す製造工程履歴に従って鑄塊は 1173 K、減面率 = 75% の熱間鍛造を行い、1273 K-1 h の溶体化処理を施した後、水中焼入し、表面の酸化膜を除去した。その後、各断面積 ($1 \sim 400 \text{ mm}^2$) に切断し、溝ロールとカセットローラーダイスを用いて冷間線引加工を行い、加工度: η を 0.65 ~ 6.9 まで変えた線材に仕上げた。ここで、 $\eta = \ln(A_0/A_1)$ 、 A_0 、 A_1 は冷間加工前、後の断面積である。線材は真空中 ($< 1 \times 10^{-4}$ Pa) で 423 ~ 1023 K-1 h の等時間時効処理を行った。

鑄塊、熱間鍛造後、溶体化処理後の材料(ST 材)、溶体化処理、冷間加工後に時効を行った材料(STCA 材)と、溶体化処理後に時効を行った材料(STA 材)、および種々の加工率で加工した線材は湿式研磨を行い、光学顕微鏡、SEM (JSM-6100, JEOL)、TEM (JEM-2000FX II, JEOL) にて組織観察を実施するとともに、微小硬度計 (MVK-H2, AKASHI) による硬度測定 (49 N, 2.94 kN) を行った。なお、付属の EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) により元素定性分析を行った。

TEM 試料作製はツイジェット研磨法を用いた。電解液はリン酸: 1 + エチルアルコール: 3、電解液温 = 260 K, 10 V, 0.1 A の条件で薄膜を作成し、仕上げに 293 K, 3 kV, 9° の条件でイオンミリング (Model 600, gatan) を 10 min 間行った。

Table 1 Chemical composition.

(mass%)							
15CZ	Cr	Zr	O	S	Ca	Fe	Cu
	14.81	0.151	0.003	<0.001	0.002	<0.001	Bal.

Table 2 Manufacturing process of wire specimens in the Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ).

Melt	Cu-15 mass%Cr-0.15 mass%Zr (2 kg, 45 mm × 45 mm × 120 mm)
Hot forging	Reduction of area is 75% (45 mm → 23 mm).
Solution treatment	1273 K-1 h → Water quenching
Milling of surface, Cut	□ 20 mm → □ 1 mm: 8 piece samples
Drawing	$\eta = 0.65 \sim 6.9$
Aging	423 ~ 1023 K-1 h in vacuum

線材の導電率測定には 293 K の恒温槽中で四端子法を用いた。端子間距離は 200 mm で電極正負を逆転させて、平均の比抵抗値を測定し導電率 (%IACS) (International Annealed Copper Standard) を算出した。

引張試験は $L = 100 \text{ mm} \times \phi 1 \text{ mm}$ および $\phi 0.7 \text{ mm}$ 、平行部 = 40 mm、歪ゲージ長 25 mm の試験片をインストロン型試験機 (DSS-10 T, Shimadzu) を用いて、293 K でクロスヘッド速度 2 mm/min の条件で行った。

III. 実験結果

1. 鑄塊組織、溶体化処理後の組織観察

Table 1 の成分分析結果より、所望の Cr, Zr 量を含有し、かつ不純物の少ない 15CZ の鑄塊を溶製することができた。

溶製した鑄塊を光顕で観察した結果を Fig. 1 に示す。Cu 母相中に晶出した第二相の初晶 Cr が観察される。この初晶 Cr の形は針状晶の方が等軸晶よりも多い。著者らは前報⁽⁷⁾で初晶 Cr と組成的過冷却の関係を調査し、組成的過冷却が大きくなれば初晶 Cr が針状晶で優先的に晶出するという結果を得ている。よって、Zr 添加においても凝固時の過冷却

Fig. 1 Macrostructure of as cast Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ).

Fig. 2 Macrostructure of Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) after hot forging and solution treatment at 1273 K-1 h and water quenching.

が増し、針状晶が形成したと考えられる。また、SEM 観察および EDS 分析より、添加した Zr が単独に晶出していないことを確認した。

Fig. 2 に熱間鍛造後に溶体化処理を行った試料(ST 材)の光顕観察結果を示す。铸塊組織で見られた針状晶の初晶 Cr は熱間鍛造により粉碎され、その後の溶体化処理でやや球状化している。この Cr 晶の平均粒径は $8.2\ \mu\text{m}$ 、平均間隔(Cu 相の幅に相当)は $10.2\ \mu\text{m}$ であった。

2. 冷間加工材の特性

(1) 加工組織

Fig. 3(a) に $\eta=6.9$ で加工された線材の線引加工方向(L 方向)のミクロ組織観察結果を示す。Cr 晶は冷間加工により加工方向と平行に延伸し、Cr 晶の平均厚さは約 $0.67\ \mu\text{m}$ でファイバー状に配向された組織となる。また、SEM 観察から強加工後の Cr 晶には破断部はなく、Cu 母相からの剥離も観察されなかった。

Fig. 3(b) に同加工材の表面の Cu 相を希薄硝酸で除去し SEM で観察した結果を示す。強加工後の Cr 晶はファイバー状になっていることが確認され、脆性材料の Cr が Cu 母

Fig. 3 (a) Optical micrograph of longitudinal cross section of cold drawn Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ), cold drawn at $\eta=6.9$. (b) SEM image of Cr fibers after removing Cu matrix by selective etching.

相に囲まれて強加工されることでファイバー状に変形しており、安達ら⁽²⁾はこの効果を静水圧効果と呼んでいる。

(2) Cu, Cr 相の厚さ変化

15CZ の L 方向の組織観察により各 η における Cu, Cr 各相の厚さの変化を測定した結果を Fig. 4 に示す。各相は η に対して指数関数的に減少し、 $\eta=6.9$ にていずれの相も最小値を示した。 η が大きくなるに従って 15Cr⁽²⁾ は Cr 相よりも Cu 相の方が早く減少し、いずれの η でも Cu 相の間隔の方が狭いのに対し、15CZ は $\eta=0$ (ST 材) から $\eta=6.9$ まで Cr 相は Cu 相よりも間隔が狭い。また、各相の減少率はほぼ同じであった。

(3) 力学的性質

冷間で加工された 15CZ の η と 0.2% 耐力(0.2PS)と引張強度(σ_B)の関係を Fig. 5 に示す。0.2PS, σ_B ともに η が大きくなるに従い増加する。 σ_B は加工初期に大きく増加した

Fig. 4 Effect of drawing strain on d and t in Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ) and Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁾.

Fig. 5 Relationship between 0.2% proof stress, tensile strength and drawing strain in Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ) and Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁾.

Fig. 6 Relationships between macro hardness, micro hardness of Cu and Cr phase and drawing strain in Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ), Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁾.

後, 最高加工度 $\eta=6.9$ で 1080 MPa となる。また, 安達ら⁽²⁾の 15Cr の結果と比較すると $\eta=0$ (ST 材) の σ_B は 80 MPa 高い 320 MPa を示し, いずれの加工時も 15Cr に比べ 0.2PS, σ_B ともに高い値を示す。

Fig. 6 に 2.94 kN の荷重で測定したマクロ硬度, ならびに Cu, Cr 各相を 4.9 N の荷重で測定したミクロ硬度と η の関係を示す。 $\eta=0$ (ST 材) における Cu 相の硬度を 15CZ と 15Cr⁽²⁾ を比較すると 15CZ が高い。 15CZ の Cu 相は加工初期に硬度が大きく増加し, η が増加するに従って緩やかな硬化をする。また, マクロ硬度は Cu 相よりわずかに高く Cu 相と同じ挙動を示す。

しかし, ミクロ硬度においては Cr 相は加工初期の硬度増加は見られず, 緩やかな直線に沿って硬化し $\eta=6.9$ では $Hv=231$ を示す。なお, Cu, Cr 相のミクロ硬度に複合則⁽¹⁴⁾を適用するとほぼマクロ硬度に対応する。

3. 時効材の特性

(1) 硬度の変化

Fig. 7 に 15CZ の STA 材と STCA 材 ($\eta=5.3$) の時効挙動を調べるため, 硬度測定を行った結果を示す。なお, 比較のために 15Cr⁽¹⁵⁾ の STA, STCA 材 ($\eta=5$) の結果も合わせて示した。 15CZ の STCA 材の方が STA 材よりも, また, 15CZ の方が 15Cr よりも時効温度全域で硬度が高い。さらに STA 材の最高硬度を示す温度が 773 K であるのに対し, STCA 材は 723 K と低温側にシフトする。

15CZ の STCA 材は 648~723 K までの比較的広い温度領域で $Hv=190$ 以上を示し, 848 K まで冷間加工まま材の硬度を上回り, 強度増加に大きく寄与していることが確認できた。また, 773 K 以上の温度では硬度は減少し, 過時効状態になっていると思われる。

(2) 0.2PS および σ_B の変化

Fig. 8 に $\eta=5.3$, $\eta=6.9$ の線材を種々の時効温度で時効した 15CZ と $\eta=5$ の 15Cr⁽¹⁵⁾, および, $\eta=5.3$ (彼らは加工率=99.5%の評価を行っており加工度 η に揃えた) の LCZ⁽⁸⁾

Fig. 7 Effect of aging temperature on the macro hardness of Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ) and Cu-15Cr(15Cr)⁽¹⁵⁾.

Fig. 8 Effect of aging temperature on the strength of Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ), Cu-15Cr(15Cr)⁽¹⁵⁾ and Cu-0.88Cr-0.22Zr(LCZ)⁽⁸⁾.

の引張試験の結果を示す。

0.2PS, σ_B をほぼ同加工度の $\eta=5.3$ の線材で比較すると 15CZ は 15Cr と LCZ に比べ, すべての時効温度において高い。

$\eta=5$ の 15Cr は時効処理により冷間加工まま材よりも強度は低下するが, Zr を添加することで冷間加工まま材の強度を上回る 0.2PS, σ_B を得ることが可能であった。

これは, 15Cr と比べて析出挙動に違いがあるためと推測され, 次項の TEM 観察で検討を進める。

また, さらに強加工した $\eta=6.9$ の 15CZ は最適時効温度の 773 K-1 h の熱処理により $\sigma_B=1135$ MPa の値を示し, 高強度材を開発した。なお, 伸びは冷間加工まま材で 2.2%, 773 K-1 h の時効材で 1.5% であった。

(3) 導電率の変化

Fig. 9 に 15CZ の STA, STCA 材 ($\eta=5.3$) の導電率変化

Fig. 9 Effect of aging temperature on the electrical conductivity of Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ), Cu-15Cr(15Cr)⁽¹⁵⁾ and Cu-0.88Cr-0.22Zr(LCZ)⁽⁸⁾.

と比較のために 15Cr⁽¹⁵⁾ の STA, STCA 材($\eta=5$) の LCZ⁽⁸⁾ STCA 材($\eta=5.3$)の結果を合わせて示した. なお, 溶体化処理後に水焼入れした ST 材の導電率を測定したところ 15CZ は 37.3%IACS, 15Cr は 39.6%IACS であった.

いずれの合金も時効温度の上昇に伴い導電率の回復が見られる. これは, 時効処理により過飽和に固溶された Cr, Zr の析出が生じていることに対応する. STA 材と STCA 材を比較すると STCA 材の方が導電率の回復は顕著であり, 導電率の最高値も高い, これは冷間加工による転位等の欠陥と析出が関係していることが示唆される. また, 15CZ は 15Cr⁽¹⁵⁾ に比べ導電率の回復量は小さいものの, 773~923 K の時効処理で $EC=75\%$ IACS 以上の高い導電率を示すことがわかった.

873 K をピークにしてそれより高温時効により逆に導電率は減少する. これは析出元素の再固溶が起きているためと考えられる⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾.

以上の結果から 15CZ における強度と導電率の最適値を得る熱処理条件は $\eta=6.9$ の冷間加工材に 773 K-1 h の時効処理を施すことであり, $EC=71.2\%$ IACS, $TS=1135$ MPa の性能を有する材料を得ることができた.

4. TEM 観察結果

(1) 冷間加工組織

Fig. 10 に (a) $\eta=1.02$, (b) $\eta=5.3$, (c) $\eta=6.9$ の冷間加工まま材の L 断面の Cu 母相の TEM 観察結果を示す. (a) では内部に転位が網目状に発達しているセル組織と転位密度が比較的低い微細粒が観察された. 電子線回折像の解析からこのセル組織と微細粒との方位差はほとんどなく, 境界は小傾角粒界であることが確かめられた. また, 銅合金の加工組織で報告⁽¹⁶⁾されている局所的なすべりに基づくすべり帯(マイクロバンド)は観察されなかった.

Fig. 10 TEM bright field image of longitudinal cross section of Cu matrix, as rolled Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ). The drawing stain is (a) $\eta=1.02$, (b) $\eta=5.3$, (c) $\eta=6.9$.

次に, (b)は大きな加工歪が加わっている組織である. この Cu 母相中に転位密度の比較的高い幅約 150 nm の帯状のバンド組織が観察された. 坪川ら⁽¹⁷⁾の 15Cr の報告では, Cu 相は粒径約 200 nm の加工再結晶もしくは回復組織であり, このように明瞭なバンド組織は観察されていない. 電子線回折像の解析から, 多くの微細粒の境界はすでに方位差の大きい大傾角粒界になっていた. この組織は(a)の微細粒が強加工により明確に外形の変化に対応して延伸し, 加工歪みを蓄積しバンド組織を形成したと推察される.

(c)の $\eta=6.9$ の加工材の観察からは, Cu 相のバンド組織の間隔は狭くなり, 内部にはさらに高密度な微細な転位が観察された.

(2) 時効組織

Fig. 11 に 15CZ で STCA 材を 723 K-1 h, ならびに 823

Fig. 11 TEM image of Cu matrix aged for 1 h at 723 K, 823 K in Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ). The inset shows the corresponding energy dispersive X-ray spectrum.

Table 3 Average size and average spacing of precipitation in the Cu-15Cr-0.15Zr (15CZ) and Cu-15Cr (15Cr)⁽¹⁵⁾.

	(a)	(b)	(c)
15CZ (STCA)	723 K-1 h	723 K-1 h	823 K-1 h
Average size (nm)	1.56	14.8	22.2
Average spacing λ (nm)	2.6	25.8	—
15Cr ⁽¹⁵⁾ (STCA)	673 K-1 h	673 K-1 h	773 K-1 h
Average size (nm)	none	9	none
Average spacing λ (nm)	—	26	—

K-1 h で時効した試料の Cu 母相の TEM 観察結果を示す。Cu 母相中には 3 種類の析出物が観察された。

723 K-1 h の時効材の観察から約 1.5 nm の微細な整合歪みを持つ析出物(a), 約 15 nm の転位上に形成した析出物(b), 823 K-1 h の時効材からは Cu 相の粒界部に約 20 nm の析出物(c)が確認された。(b), (c)は EDS 分析から Cr の析出であることを確認した。なお, (c)は 723 K-1 h の時効材からも約 15 nm の析出物が観察されている。

Table 3 に析出物の径と析出物間距離を比較として Jin ら⁽¹⁵⁾が観察した 15Cr の Cr 析出物の結果と合わせて示す。Jin らが観察した 15Cr からは, 粒内に(b)の Cr 析出物は確認されたが転位上には存在していない。また, 微細な(a)や粒界部(c)の析出物は確認されていない。

(a)の析出物について Cu 母相へ入射方向(001)の電子線回折像を Fig. 11(a)に示す。Cu 母相の回折点の内側に析出物からと思われる回折点を確認された。Cu-Zr 金属間化合物と

して数種の報告⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾⁽¹⁹⁾があるが, この回折点の格子面の面間隔: d を測定したところ約 $d=0.39$ nm を得た。Cu-Zr の二元平衡状態図⁽¹⁸⁾から Cu_9Zr_2 の析出が予想され, Cu_9Zr_2 の幾つかの格子面を検討したところ, (111)が $d=0.397$ nm である解析結果を得た。よって, Glimois ら⁽¹⁹⁾が報告している $a=0.68$ nm の AuBe_5 構造を持つ Cu_9Zr_2 ではないかと推測された。

N. 考 察

1. 冷間加工材の力学特性

Fig. 5 に示した η と $0.2PS$, σ_B の関係と Fig. 6 の η と各相の硬度の関係から 15CZ の冷間加工材の力学特性について 15Cr⁽²⁾を比較例にして考察する。

15CZ の $\eta=0$ (ST 材)に注目すると Fig. 5 の $0.2PS$, σ_B , Fig. 6 のマクロ硬度, Cu 相のミクロ硬度は, いずれも 15Cr に比べて高く, Ⅲ. で述べたように溶体化処理材では 15Cr に比べ 15CZ の導電率は 2.3%IACS 低い。これは添加した Zr が Cu 母相に固溶し, 固溶強化が 15Cr に加算されたものと考えられる。

次に, Fig. 5 に示した加工域での 15CZ の η と $0.2PS$, σ_B の関係は直線で近似される 15Cr⁽²⁾とは異なり, 指数関数的な曲線に沿って増加している。これは, Spitizig ら⁽⁴⁾や Bevk ら⁽²⁰⁾の Cu-Nb や Verhoeven ら⁽²¹⁾の Cu-Ta の報告と類似している。加工域では 15Cr に比べ 15CZ は $0.2PS$, σ_B

ともに高く、Zrの固溶強化が加算されており、Zrが固溶されることにより加工歪の蓄積形態が15Crと異なっていることが推察される。

そこで、Fig. 5に示したCu, Cr各相の硬度と η の関係より、15CZの $\eta=0$ を除き、ややCu相にバラツキはあるが一次関数で表すことが可能と仮定⁽²⁾し式(1), (2)を得た。

$$Hv_{(Cu)} = 5.6\eta + 110 \quad (1)$$

$$Hv_{(Cr)} = 2.6\eta + 190 \quad (2)$$

この関数を比較するとCr相に比べCu相の勾配が大きく、Cu相に加工歪が蓄積されていると推測される。安達⁽²⁾の15Crの報告では各相ともほぼ同じ勾配をしている。III.で述べた15CZの冷間加工材のCu母相には転位が多数存在し、バンド組織へ発達していることなどと合致する結果である。

2. Hall-Petch の関係

Cu基複相合金の強化特性を論じた文献として例えば安達⁽²⁾、坂井⁽³⁾、Spitzig⁽⁴⁾らが挙げられる。彼らは第二相間隔(d =Cu母相の間隔)と強度との関係にHall-Petchに類似の関係式を適用し解析している。

今回、Fig. 6で示したCu相の厚さと $0.2PS$, σ_B をHall-Petchに類似の関係式で整理しFig. 12に示す。15CZの強度は(Cu相の厚み: d) $^{-1/2}$ と相関が認められ、式(3), (4)に示すようにHall-Petchに類似の式で強度を整理できるとがわかった。

$$0.2PS_{(15CZ)} = 780d^{-1/2} + 98 \quad (3)$$

$$\sigma_{B(15CZ)} = 857d^{-1/2} + 157 \quad (4)$$

式(3), (4)を15Cr⁽²⁾と比較すると勾配は15CZが高く、Fig. 4ならびにFig. 5の結果と合わせて検討すると、15CZのCu相が強化されて冷間加工時の高強度化が達成されている。

Fig. 12 Relationship between 0.2% yield strength, tensile strength and thickness of Cu, d in the cold drawn Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ) and Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁾.

3. 時効特性

Fig. 7, 8, 9の硬度、強度、導電率と時効温度との関係から、STCA材の方がSTA材に比べて硬度が高く、導電率回復量も大きいことが明白である。また、Fig. 11に示した15CZのSTCA材のTEM観察からCu母相に(a)約1.5nmの整合歪を持つ微細なCu₉Zr₂, (b)約15nmの転位上のCr析出物, (c)Cu相の粒界部に約20nmのCr析出物が確認された。(a)は菅野⁽¹¹⁾や鈴木⁽¹³⁾の報告しているCu₃Zr(L1₂構造)とは異なり、Glimois⁽¹⁹⁾の報告にある正方晶のCu₉Zr₂ではないかと推測した。この析出はこれまでの観察⁽²²⁾から冷間加工材で強加工により導入される空孔型欠陥(V-Loop)がTEM観察から多数確認されており、この欠陥にCu母相よりも原子半径の大きいZrが集積し、そこを析出サイトとして析出すると考えられる。

また、15Cr⁽¹⁵⁾では転位や粒界にCrの析出は確認されなかったが、15CZでは(b), (c)が転位、粒界上に形成したCr析出物が観察された。永井⁽¹⁰⁾の報告ではZr添加によりCrの析出物の生成が促進することが示されており本研究でも同様にCr析出物の生成が促進したと思われる。

過飽和固溶体から析出が起こると導電率の回復する相関関係がある。そこで、15CZと15Crの時効硬化と析出物の関係を考察するため、導電率の変化(ΔEC)と析出量(析出分率: f)を対応させ、また、硬度変化(ΔHv)は析出強化量(τ)に比例すると仮定し検討する。

Fig. 13に15CZと15Crの冷間加工まま材(STC材)と523~748 K-1 hの各時効材(STCA材), 溶体化処理材(ST材)と523~823 K-1 hの各時効材(STA材)の硬度(ΔHv)と導電率(ΔEC)の変化を示す。なお、ここでは最高硬度を示すまでのデータを採用している。

Fig. 13 Relationship between amount of vary hardness and amount of vary electrical conductivity in Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ) and Cu-15Cr(15Cr).

いずれも、析出量(≒導電率)が増せば析出強化量が増加するが、15CZ の STA, STCA 材は 15Cr に比べて明確に析出による強化量(τ)が大きいことを示すものである。また、15CZ の STA, STCA 材ともほぼ同じ析出強化量を示しているのに対し、15Cr では STA 材の方が析出強化量が多い。これは、析出物による強化機構に違いがあると思われる今後の課題である。

時効処理を行った 15CZ が 15Cr⁽¹⁵⁾よりも優れた機械特性を示す理由として、(a)の微細な Cu_9Zr_2 は析出硬化に大きく寄与し、転位上の(b)析出物は転位の移動の障害になると推測され、Fig. 13 はそれを明確にしている。また、粒界の(c)析出物は時効再結晶を遅らせると思われる。15Cr は(b)の Cr 析出物のみであり、時効時に 15CZ よりも加工歪の解放が起きやすく再結晶しやすい。よって、15Cr は冷間加工まま材に比べて時効材で強度が低下するのに対し、15CZ は時効材で顕著な強度の増加が見られると推測される。

V. 結 言

Cu-15 mass%Cr に Zr を添加した材料を作製し、鋳造組織、冷間加工組織と時効特性について調査したところ、以下のことがわかった。

(1) 加工により Cu 相に加工歪が蓄積されて、強加工組織のバンド組織となることが確認された。

(2) 冷間加工材の力学特性はフェイバー間隔に Hall-Petch に類似の関係式を適用することで整理することができる。

(3) 623~723 K の時効処理により 0.2PS, σ_B が冷間加工まま材を上回る時効特性を示す。

(4) $\eta=6.9$ の冷間加工材に 773 K-1 h の時効処理を施すことにより、 $EC=71.2\%$ IACS, $TS=1135$ MPa の性能を有する材料を開発することができた。

(5) TEM による析出物の観察から 3 種類の析出物が確認され、その中で、粒内の転位上あるいは微細な析出物が強度

向上に寄与していると考えられる。

本研究を行うにあたりご支援いただいた古河電気工業(株)メタル総合研究所、志賀章二所長、尾原弘一室長に厚くお礼申し上げます。析出物の解析に協力していただきました同研究所の阿部英司研究員には深く感謝します。

文 献

- (1) T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: J. Less-Common Metal, **157**(1990), 25.
- (2) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, **61**(1997), 397.
- (3) 坂井義和, 井上 廉, 浅野稔久, 前田 弘: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1382.
- (4) W. A. Spitzig, A. R. Pelonton and F. C. Laabs: Acta Metall, **35**(1987), 2427.
- (5) D. Raabe: Computational Materials Science, **3**(1995), 402.
- (6) C. Biselli and D. G. Morris: Acta Mater, **44**(1996), 493.
- (7) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, **61**(1997), 1044.
- (8) 永井 武, 辺見善三, 幸田成康: 伸銅技術研究会誌, **14**(1975), 62.
- (9) M. J. Saarivirta and P. P. Taubenblatt: Trans. Met. Soc. AIME, **218**(1960), 935.
- (10) 永井 武, 辺見善三, 坂本光雄, 幸田成康: 日本金属学会誌, **36**(1972), 564.
- (11) 菅野幹宏, 鈴木 寿: 伸銅技術研究会誌, **11**(1972), 88.
- (12) 佐野史郎, 永田公二: 日本金属学会誌, **33**(1968), 1155.
- (13) 鈴木 寿, 菅野幹宏: 日本金属学会誌, **35**(1971), 434.
- (14) たとえば, 藤井太一: 日本機械学会誌, **71**(1968), 704.
- (15) Y. Jin, K. Adachi, Y. Takeuchi and H. G. Suzuki: Submitted to the Metall. Mater. Trans. A.
- (16) たとえば, 高村仁一: 日本金属学会会報, **25**(1986), 379.
- (17) 坪川純之, 安達和彦, 鈴木洋夫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1996), 319.
- (18) D. Arias and J. P. Abriata: Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition, Ed. by T. B. Massalski, ASM INTERNATIONAL, (1996), 1511.
- (19) J. L. Glimois, P. Forey and J. L. Feron, J. Less-Common. Met., **49**(1978), 6031.
- (20) J. Bevk, Janes P. Harbison and Joseph L. Bell: J. Appl. Phys., **49**(1978), 6031.
- (21) J. D. Verhoeven, W. A. Spitzig, L. L. Jones, H. L. Downing, C. L. Trybus, E. D. Gibson, L. S. Chumbley, L. G. Fritzemeier, and G. D. Schnittgrund: J. Mater. Eng., **12**(1990), 127.
- (22) 未発表.