冷間圧延および焼鈍過程における析出型銅合金の組織および特性変化挙動

藤原英道¹ 里 達夫² 神尾彰彦²

¹古河電気工業株式会社研究開発本部メタル総合研究所

²東京工業大学大学院理工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 641-650

© 2000 The Japan Institute of Metals

The Changes of Microstructure and Properties in Precipitation Hardened Copper Alloys during Cold Rolling and Annealing

Hidemichi Fujiwara¹, Tatsuo Sato² and Akihiko Kamio²

¹Metal Research Center, Research and Development Division Furukawa Electric Co., Ltd, Nikko 321-1493

²Department of Science and Engineering, Graduate School of Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8552

During cold rolling and annealing process in precipitating hardened copper alloys, the changes in microstructure, which decide the electrical or mechanical properties, were mainly brought about by the recrystallization of the matrix and the formation of precipitates in the matrix. To design the optimum process condition, it is necessary to analyze the characteristics of the change in microstructure and properties systematically in various copper alloy systems. The changes in microstructure and properties in Cu-Fe, Cu-Cr and Cu-Ni-Si system alloys were observed experimentally during cold rolling and annealing treatments after solution or pre-aging treatments. The hardenability by the precipitation became larger in order of increasing misfit energy, Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Ni-Si system alloy. The suppression effect of recrystallization is dominant in the condition of the pre-aging at 773 K in Cu-Cr alloy, and at 973 K in Cu-Fe and Cu-Ni-Si alloys. During the recrystallized grain boundary migration, the effect of interface structure changes between the precipitate and matrix was analyzed, based on the boundary pinning theory proposed by Ashby. It seems that misfit energy change in Cu-Ni-Si alloy, and the chemical energy change by interface structural change of precipitates in Cu-Fe, reduced the boundary pinning energies that affect the rate of recrystallization.

(Received September 30, 1999; Accepted July 6, 2000)

Keywords: precipitation, copper-alloy, recrystallization, grain-boundary, pinning, iron, chromium, nickel, silicon

1. 緒 言

析出型銅合金は、実用材料として電子機器用部品や導電材料として用いられるようになり、導電特性および強度特性の高機能化が押し進められている。製品特性は冷間加工と焼鈍または時効工程によって変化する。電気的特性を決定する導電率は、析出状態の寄与が大きいので、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、母相の組織の両者によって決定されるため、その制御は非常に難しい。また、合金系により、焼鈍時に生成する析出相と母相との相互作用は異なり、組織変化や析出現象に違いがあるため、理想的な製造工程の設計を行うためには各種合金系において組織変化、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¹⁻³⁾、Cu-Co系⁴⁾、Cu-Cr系^{5,6)}、Cu-Ni-Si系⁷⁻⁹⁾合金の析出挙動ならびに再結晶挙動については多くの報告例があるが、これらを特性に及ぼす現象として捉え、系統的に解析を行った研究は少ない。

そこで、本研究では析出型合金系としてCu-Fe系、Cu-Cr系、Cu-Ni-Si系合金について、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プロセス設計を行うために必要なパラメータについて検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は、溶解原料として電気銅、鉄、クロム、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、誘導溶解および連続鑄造により鑄塊を作製した後、1173 Kに加熱し、熱間圧延により、3 mm厚とした。表面の酸化スケール除去のために、30 vol%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2 mm厚まで圧延した。続いて、アルゴンガス雰囲気中の1223 Kで3.6 ks溶体化処理した後、水焼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 1に示す。試料は簡便的にCu-Fe合金、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金として、それぞれ表している。

本研究で用いた合金のうち、Cu-Fe系およびCu-Cr系合金においては固溶成分であるSn, Zn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

Table 1 Chemical composition of specimens. (mol%)

Alloy	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

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 実験方法

溶体化処理を施した試料は、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、773 K で 600 s 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、973 K で 600 s もしくは 3.6 ks 時効したものを作製した。それぞれの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、573~973 K において 120 s~7.2 ks 焼鈍し降伏強さおよび 293 K での電気比抵抗を評価した。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求めた。さらに機械的性質の評価として、引張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、偏光観察を行い、再結晶分率測定した。微視的組織の解析には、試料を機械的研磨および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再結晶過程における既存析出物影響を解析するために、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。

3. 結 果

3.1 各合金における初期状態の電顕組織

溶体化処理を行った条件においては、析出物は存在していないため、773 K および 973 K にて時効処理を施した試料の透過電顕による明視野像を Fig. 1 に示す。Cu-Fe 合金では、時効温度条件によらず球状ゾーンコントラストを持つ母相に整合な γ -Fe 相が観察される。析出相の平均サイズは 773 K にて 600 s 時効したものでは、5 nm 程度 (Fig. 1(a)) であるが、973 K で 3.6 ks 時効したものでは、30 nm 程度 (Fig. 1(b)) である。Cu-Cr 合金では、773 K 時効条件で 10 nm 程度 (Fig. 1(c)) の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、973 K 時効条件では歪みコントラストの存在する長さ 70 nm の板状相 (Fig. 1(d)) が観察される。Cu-Ni-Si 合金では、773 K 時効条件で数 nm オーダーの整合歪みコントラストを持つ析出相 (Fig. 1(e)) が見られるのに対して、973 K 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 200 nm 程度の比較的粗大な非整合析出相 (Fig. 1(f)) が観察される。

Fig. 1 Transmission electron micrographs of pre-aged specimens. (a) pre-aged at 773 K for 600 s and (b) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Fe alloy, (c) pre-aged at 773 K for 3.6 ks and (d) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Cr alloy, (e) pre-aged at 773 K for 3.6 ks and (f) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Ni-Si alloy.

3.2 冷間加工過程における特性および組織変化

Fig. 2 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 合金で 773 K で初期時効を行ったものは、溶体化処理材および 973 K 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。

また、Fig. 3 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、773 K 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、773 および 973 K 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、773 K 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

Fig. 2 Change of yield strength caused by cold rolling in (a) Cu-Fe alloy, (b) Cu-Cr alloy and (c) Cu-Ni-Si alloy.

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

る。これらの傾向は、加工硬化特性の変化と対応しており、Cu-Cr 合金で 773 K で初期時効したものでは加工による整合歪みの解放によって、加工率の増加とともに析出強化の寄与が小さくなり、見かけ上の加工硬化量は減少してくると推察される。

Fig. 4 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電顕像を示す。観察条件は入射方位を [011]、散乱ベクトルを $g=[200]$ とした。Cu-Cr 合金および Cu-Ni-Si 合金において、析出物が大きい 973 K 初期時効条件では、矢印にて示すように、析出物に転位が絡んだ組織が観察されるが (Fig. 4(d), (f))、析出物が微細である状態 (Fig. 4(c), (e)) では、析出物はむしろせん断 (Cutting) を受けたと考えられる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 K および 973 K のいずれの温度で初期時効を行っても、同様に整合歪み場の存在しない析出物が確認されることから、析出物は転位によってせん断されていると考えられる。

以上のことから、転位と析出物の相互作用の大きさには、析出物の種類および析出相サイズ分布に依存性があり、その相互作用は、冷間加工の際の加工硬化特性および比抵抗変化に影響を及ぼしている。

3.3 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時効したときの比抵抗変化を Fig. 5 に示す。到達する比抵抗値はどの合金系においても 773 K から 873 K の温度域で最も低くなる傾向を示し、析出硬化型銅合金の特徴として見られ^{3,7)}、析出相の生成により母相中の溶質濃度が減少することによってもたらされる。その挙動は、一般的に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

Fig. 4 Transmission electron micrographs of specimens, cold rolled at 15% reduction after pre-aged. (a) pre-aged at 773 K for 600 s and (b) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Fe alloy, (c) pre-aged at 773 K for 3.6 ks and (d) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Cr alloy, (e) pre-aged at 773 K for 3.6 ks and (f) pre-aged at 973 K for 3.6 ks in Cu-Ni-Si alloy.

の大きさから決定される析出速度に依存している。ただし、Hansen の Cu-Fe 系¹⁰⁾ および Cu-Cr 系状態図¹¹⁾ および岡本の示した Cu-Ni-Si 組成断面図¹²⁾ より、973 K における過飽和固溶溶質濃度は、Cu-Fe 合金で 0.7 mass%, Cu-Cr 合金

Fig. 5 Resistivity changes after annealed at various temperature in (a) Cu-Fe alloy, (b) Cu-Cr alloy and (c) Cu-Ni-Si alloy.

で0.1 mass%ならびにCu-Ni-Si合金で1.5 mass%であるため、Cu-Ni-Si合金において最も多く、Cu-Cr合金で最も析出量少なくなる。また、冷間加工を施した析出硬化型銅合金の焼鈍過程においては、析出相の生成とともに母相中の転位密度の減少を伴うため、その定量的評価は難しくなるが、冷間加工を加えていない材料との相対的な変化を見ることによって、定性的な解析は可能であると考えられる。そこで、焼鈍過程の析出現象に対して、加工率の及ぼす影響を解析するためには、その影響が顕著であると考えられる析出初期段階、つまり120 s焼鈍を行った時点で到達する比抵抗値を整理した。Cu-Fe合金、Cu-Cr合金、Cu-Ni-Si合金についてFig. 6に示す。

Fig. 6(a)に示したCu-Fe合金においては、673 K以上の温度域では加工率の影響はほとんど見られず、加工率によらずほとんど同じ比抵抗変化を示している。一方、573 Kの低温時効条件では、0%から50%加工率条件での加工上がり材(室温条件)と573 K加熱材の比抵抗値の差と80%加工率条件での比抵抗値の差に違いが見られるため、加工率が80%まで高くなると焼鈍の際の析出現象もしくは組織変化に影響が現れると考えられる。より高温(>673 K)にて時効した場

Fig. 6 Resistivity changes after annealed at various temperature for 120 s in (a) Cu-Fe alloy, (b) Cu-Cr alloy and (c) Cu-Ni-Si alloy.

合に、温度の上昇とともに加工率の影響が小さくなっているのは、転位の動きが活発になり、加工率条件による転位組織的な違いが小さくなるためと考えられる。

Fig. 6(b)に示したCu-Cr合金では、573 Kでの焼鈍時には、Cu-Fe合金と同様な傾向が見られるが、673 K以上ではCu-Fe合金とは異なり、比抵抗変化に大きな加工率依存性が見られる。773 Kでは顕著であるが、加工率が高い条件ほど低い比抵抗値を示しており、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、比抵抗変化が大きくなる傾向にある。これは、析出速度が加速されたことを意味している。特に、析出速度が最大となる773~873 Kの温度範囲において顕著に現れている。673 K焼鈍時の比抵抗値が573 K焼鈍時の抵抗値に比べて高いのは、673 Kにおける焼鈍の際に起こる析出が転位を固着し、転位密度の減少を抑制したためと考えられる。

Fig. 6(c)に示したCu-Ni-Si合金では、Cu-Cr合金と同様に673 K以上の温度において、加工率の増加とともに比抵抗変化が大きくなる、つまり析出の進行が早くなる傾向がみられる。

3.4 焼鈍過程における組織変化

Fig. 7~Fig. 9 に 7.2 ks 焼鈍したときの各焼鈍温度で到達する各合金の再結晶分率を示す。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、973 K にて初期時効を行った条件で最も再結晶が抑制され、773 K で初期時効を行ったものでは、むしろ初期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 973 K で時効した条件で最も再結晶は早く進行し、初期状態が 773 K 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、析出相結晶構造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. 10 に各初期状態の合金を 50% の加工率で圧延した後、973 K で 7.2 ks 時効し、再結晶化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 773 K にて初期時効を行った条件(Fig. 10(a), (d))においては、焼鈍後再結晶化した部分で球状ゾーンコントラストをもつ整合な γ -Fe が観察されるが、973 K で初期時効した条件(Fig. 10(g))では、再結晶部に存在する析出相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。773 K 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、湾曲しているのがわかる。Cu-Cr 合金(Fig. 10(b), (e), (h))および Cu-Ni-Si 合金(Fig. 10(c), (f), (i))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化し、再結晶粒界は析出相

Fig. 7 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2 ks in Cu-Fe alloy which was (a) solution treated, (b) pre-aged at 773 K for 600 s and (c) pre-aged at 973 K for 3.6 ks before cold rolled at various reduction.

Fig. 8 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2 ks in Cu-Cr alloy which was (a) solution treated, (b) pre-aged at 773 K for 600 s and (c) pre-aged at 973 K for 3.6 ks before cold rolled at various reduction.

Fig. 9 Effect of cold roll reduction to recrystallized fraction after annealed at various temperature for 7.2 ks in Cu-Ni-Si alloy which was (a) solution treated, (b) pre-aged at 773 K for 600 s and (c) pre-aged at 973 K for 3.6 ks before cold rolled at various reduction.

Fig. 10 Transmission electron micrographs, cold rolled at 50% reduction and annealed at 973 K for 7.2 ks after pre-heat treatment in Cu-Fe alloy. The condition of pre-heat treatment are as solution treated in (a) Cu-Fe alloy, (b) Cu-Cr alloy and (c) Cu-Ni-Si alloy, and pre-aged at 773 K for 3.6 ks in (d) Cu-Fe alloy, (e) Cu-Cr alloy and (f) Cu-Ni-Si alloy, and pre-aged at 973 K for 3.6 ks in (g) Cu-Fe alloy, (h) Cu-Cr alloy and (i) Cu-Ni-Si alloy.

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。

3.5 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時効したときの降伏強さ変化を Fig. 11 に示す。Cu-Fe 系では、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 系では、773~873 K 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 系は Cu-Fe 系および Cu-Ni-Si 系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7.2 ks 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. 12 に示す。

Cu-Fe 合金では、773 K 以下の焼鈍温度において、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、焼鈍温度の上昇に

Fig. 11 Yield strength changes after annealed at various temperature for (a) Cu-Fe alloy, (b) Cu-Cr alloy and (c) Cu-Ni-Si alloy.

よって全般的に降伏強さの低下量は大きくなるが、初期時効条件が973 Kである場合、初期組織が溶体化状態および773 K 初期時効したもの比べて、その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への影響は 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、773 K 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773 K 時効処理を行った条件と溶体化状態の条件ではほぼ同じ値を示している。

Cu-Ni-Si 合金では、時効過程における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773 K で初期時効を行ったものにおいて最も高い値を示す。また、初期状態が溶体化状態および973 K 初期時効した条件では、673 K の焼鈍条件において降伏強さが極小値を示す。これは、低温下で析出硬化が起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

Fig. 12 Effect of pre-heat treatment to yield strength after annealed at various temperatures for 7.2 ks 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.

えられる。Cu-Fe 合金および Cu-Cr 合金において、その傾向が認められないのは、673 K 以下での析出進行が Cu-Ni-Si 合金よりも早いことと、Cu-Fe 合金および Cu-Cr 合金には固溶型元素で転位の固着効果の強い Sn の添加がなされているにより、回復が抑制されていることによると考えられる。

4. 考 察

4.1 加工率、初期析出状態の析出速度に及ぼす影響

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セル境界となるため、核生成頻度の促進効果として現れる¹³⁾。一方、析出相成長に及ぼす加工率の影響は、材料中の転位密度の増加に伴い転位のセル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. 6 に示した 120 s 焼鈍時の到達比抵抗値から考えると、Cu-Cr 合金および Cu-Ni-Si 合金において顕著

Table 2 Value of misfit parameter between precipitate and matrix in Cu-Fe, Cu-Cr and Cu-Ni-Si alloys.

Alloy	Direction	Misfit
Cu-Fe ^{*1}	[100]Cu	-0.0097
Cu-Cr ⁶⁾	[111]Cu	+0.025
Cu-Ni-Si ⁹⁾	[100]Cu	+0.029
	[110]Cu	-0.0234

*1 Estimated from lattice constant and poisson's ratio in Cu and γ -Fe.

で、Cu-Fe 合金で小さく、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 Cahn¹³⁾は母相と析出相の間の整合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。圧縮歪みを正として示した整合歪み量の計算結果を Table 2 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、その歪みの緩和のために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わかる。しかしながら、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をより受けやすいはずであるが、実際にはむしろ Cu-Cr 合金において最も影響が大きく現れており、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、析出相が γ -Fe, α -Cr であり、それぞれマトリクス元素である銅と単一溶質元素から構成されているため、溶質元素濃度の揺らぎが直接的にクラスター形成に結びつき、それらが安定サイズに達した場合に析出が進行する。つまり、核生成段階が拡散律速的な単一反応より析出現象が成り立っていると考えられ、先に述べた核生成および成長に対する転位の存在は析出促進要因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、析出相が Ni_2Si 等の化合物相であり、複数の溶質元素が化学量論的に結合しているため、溶質元素の濃度の揺らぎ、つまりクラスタリングが加速されるだけでは、直接的に析出現象の促進に結び付き難いと考えられる。さらに、銅中で体積拡散の遅いニッケルは銅との 2 元系においては全率固溶することから、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銅原子と結びつきやすく、溶質元素の濃度揺らぎも生じ難いため、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の大きさは、析出相と母相の間に存在する整合歪み量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、本研究にて用いた合金系においては、Cu-Cr 合金において顕著に現れたと考えられる。

4.2 析出状態に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エ

エネルギーと析出歪みエネルギーからなり、加工歪み量は圧延加工率に依存しており、析出歪みはミスフィット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ると、実験に供した合金の中では、析出相体積分率とミスフィット量が最も大きい Cu-Ni-Si 合金においてその影響も大きいと考えられる。また、Cu-Fe 合金は 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。

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面構造の変化に関係していると考えられる。析出相界面エネルギーが粒界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エネルギーが上昇し、結果的に系のエネルギーが上昇するため、粒界のピン止めの効果は Ashby ら¹⁴⁾の示した式による評価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エネルギー変化 ΔS 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(1)にて示されている。

$$F_p = \pi r \gamma (1 + \Delta S / \gamma) \quad (1)$$

析出相と母相の間の界面エネルギーは、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エネルギー変化 ΔS 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(1)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。

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_e \quad (2)$$

ΔS_c は Servi と Turnbull¹⁵⁾によって示された化学的界面エネルギーの変化量に相当し、式(3)のように表される。

$$\Delta S_c = E_0 N_s Z_s (C - C_a)^2 / N_0 \Delta Z_1 \quad (3)$$

N_s は界面単位面積当たりの原子数、 ΔZ_1 は結合に寄与する数の変化で非整合化すると減少し、 ΔS_c は増加する。 Z_s は界面を通しての 1 原子当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_a 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エネルギーの弾性歪み成分 ΔS_e は、Merwe¹⁶⁾によって表された弾性歪み界面エネルギーを変化量として表すと、式(4)のようになる。

$$\Delta S_e = \mu a [(\phi - \phi_0) - \{(1 + \phi^2)^{1/2} - (1 + \phi_0^2)^{1/2}\} / 2\pi^2] \quad (4)$$

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フィット歪みおよび再結晶界面通過後ミスフィット歪みである。 ν はポアソン比、 μ は母相のせん断弾性係数である。ミスフィット歪みが再結

晶後に消失する場合には、 ΔS_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。その場合に粒界エネルギーと非整合界面エネルギーが等しい場合には、ピンニング力の最大は式(5)で与えられる。

$$F_{pi} = \pi r \gamma \quad (5)$$

式(1)および式(5)の F_p および F_{pi} は一つの析出相が粒界をピンニングする効果を示している、析出分布密度 n との積によって、単位体積当たりの粒界ピンニングエネルギーが得られる。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(6)によって表される。

$$n = 3\pi/2r^2(f_1 + f_2) \quad (6)$$

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 773 K 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(1)、式(5)および式(6)より Ashby ら¹¹⁾の示した再結晶抑制エネルギー G_p として、式(7)のように表される。

$$G_p = 3\gamma/2r\{f_1(1 + \Delta S/\gamma) + f_2\} \quad (7)$$

式(7)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、773 K 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 773 K 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 973 K 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¹⁴⁾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エネルギー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バイパス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 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 773 K 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 と界面エネルギー変化 ΔS 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. 4 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。Cu-Fe 合金の微細な初期時効相は、Fig. 10 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エネルギー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エネルギー変化が起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エネルギーを大きくするため、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すると、整合歪みが解放され、それに基づく界面エネルギーは減少する方向に寄与する。その場合には、式(2)にて表される界面エネルギー変化 ΔS は、化学的界面エネルギー変化 ΔS_c と弾性歪み成分 ΔS_e がそれぞれの影響を相殺しあい、非常に小さい正の値か、あるいは逆に負の値をとることも考えられる。結果として、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析出相によるもの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、整合歪みエネルギーと結晶構造的に決定される界面エネルギー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_i 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構造変化を起こさないため、界面エネルギー変化 ΔS 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。

4.3 組織および析出状態の強度特性に及ぼす影響

初期状態の影響について見ると、各合金とも共通して、673 K 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と考えられる。これに対し、673 K 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. 13 には、各合金において、7.2 ks 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よりも大きい領域の方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(8)のようになる。

$$\sigma = \sigma_{ur}(1-X) + \sigma_r \cdot X \quad (8)$$

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

Fig. 13 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.

降伏強さであり、 X は再結晶分率である。

式(8)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に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 X に非常に大きく依存していることがわかる。それに対し、Cu-Ni-Si 合金では、初期時効条件 773 K で処理した条件にて、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¹⁷⁾。

$$\Delta\sigma \propto |\epsilon|^{3/2} (f \cdot r)^{1/2} \quad (9)$$

式(9)は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ことを示し

ている。

従って、Cu-Ni-Si 系合金では、 Ni_2Si 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ので、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、 $\gamma\text{-Fe}$ 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、再結晶抑制効果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 973 K 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 773 K で時効処理を行うと、Cu-Fe 系合金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選定する必要がある。析出相の整合歪みエネルギー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。

5. 結 言

析出型銅合金系として時効処理の際に母相と整合な $\gamma\text{-Fe}$ 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、 Ni_2Si 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、Cu-Ni-Si 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、973 K で時効した条件で、Cu-Cr 合金では 773 K 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、溶体化状態で焼鈍したものでは明確な析出硬化を示すが、773 および 973 K で初期時効を行ったものを焼鈍した場合では、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および析出相と母相界面の整合歪みエネルギーの大きさによって決定されたと考えられた。

文 献

- 1) Y. Konisi, T. Kasibuchi and T. Sakakibara: J. Japan Inst. Metals, **7**(1943), 95-114.
- 2) T. Takahashi, A. Kamio, Y. Murakami, H. Tezuka and S. Nagata: J. Japan Copper and Brass Res. Assoc., **17**(1978), 82-91.
- 3) H. Fujiwara, T. Sato and A. Kamio: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 502-511.
- 4) S. Nishikawa, K. Osada and S. Kobayashi: J. Japan Inst. Metals, **30**(1966), 302-307.
- 5) T. Kamijyo, Y. Fukutomi, S. Ogino and S. Shimizu: J. Japan Inst. Metals, **51**(1987), 569-576.
- 6) G. C. Weatherly, R. Homble and D. Borland: Acta Met., **27**(1979), 1815-1828.
- 7) M. G. Corson: Rev. Met., **27**(1930), 87-96.
- 8) K. Kitakaze, T. Ito, K. Hashizume and K. Kubozono: J. Japan Copper and Brass Res. Assoc., **29**(1990), 208-216.
- 9) H. Fujiwara, T. Sato and A. Kamio: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 301-309.
- 10) M. Hansen: *Constitutional of binary alloys*, 2nd edition (McGAW-HILL book comp.), (1958), 581-582.
- 11) M. Hansen: *Constitutional of binary alloys*, 2nd edition (McGAW-HILL book comp.), (1958), 524-525.
- 12) K. Okamoto: J. Japan Inst. Metals, **3**(1930), 336-346.
- 13) J. W. Cahn: Acta Met., **9**(1961), 795-807.
- 14) A. F. Ashby, J. Harper and J. Lewis: Trans. AIME, **245**(1969), 413-423.
- 15) I. S. Servi and D. Turnbull: Acta Met., **14**(1966), 161-169.
- 16) J. H. van der Merwe: J. Appl. Phys., **34**(1963), 117-127.
- 17) V. Gerold and H. Haberkorn: Phys. Status Solidi, **16**(1966), 675-685.