

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06480

研究課題名(和文) 高強度で良好な導電性と耐応力緩和特性を有する時効硬化型Cu-Ni-Sn合金の開発

研究課題名(英文) Development of age-hardened Cu-Ni-Sn alloys with high strength and good conductivity and stress relaxation resistance

研究代表者

門前 亮一 (Monzen, Ryoichi)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：20166466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い強度、優れた耐応力緩和特性、適切な導電性を持つ時効硬化型Cu-Ni-Sn合金の作製を目的とした。市販合金と組成がほぼ同じCu-9%Ni-6%Sn, Cu-15%Ni-8%Sn, Cu-21%Ni-5.5%Sn合金、並びに今回提案するCu-9%Ni-9%Sn合金に400℃でピーク時効後圧延し、応力緩和率を向上のため400℃で焼鈍を行った。この加工熱処理は筆者独自のものである。いずれの合金も、市販合金に比べ引張強さは100～200MPaも高く、導電性は同程度であるが、耐応力緩和特性は劣る。Cu-9%Ni-9%Sn合金が強度、耐応力緩和特性、導電性の面で最もバランスが取れている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to fabricate an age-hardened Cu-Ni-Sn alloy with a high strength, an excellent stress relaxation resistance and a suitable conductivity. A Cu-9wt%Ni-9wt%Sn alloy with proposed compositions of Ni and Sn, and Cu-9wt%Ni-6wt%Sn, Cu-15wt%Ni-8wt%Sn, and Cu-21wt%Ni-5.5wt%Sn alloys with almost the same compositions of Ni and Sn as commercial Cu-Ni-Sn alloys were first peak-aged at 400 °C, then cold-rolled, and finally annealed at 400 °C to improve the stress relaxation resistance of the four cold-rolled alloys. This thermomechanical heat treatment is the author's unique method. The four alloys have tensile strengths higher than those of commercially available alloys by about 100 to 200 MPa, and their conductivities are comparable, but their resistances to stress relaxation are smaller. Among the four alloys, the balance of strength, stress relaxation resistance, and conductivity of the Cu-9%Ni-9%Sn alloy is the most excellent.

研究分野：金属物性・材料

キーワード：Cu-Ni-Sn合金 高強度 耐応力緩和特性 導電性 転位密度 変形双晶 析出物

1. 研究開始当初の背景

コネクタやスイッチ, 通信用リレーなどに使用される材料は高強度, 加工性, 導電性, パネ性等に優れることが要求され, 信頼性の面からは耐力力緩和特性も重要な特性とされる。現在コネクタやスイッチ, 通信用リレーに使用されている高強度 Cu 系合金の代表的なものとして時効強化型 Cu-Be 系合金, Cu-Ti 系合金, Cu-Ni-Sn 系合金が挙げられる。Cu-Be 系合金は時効強化後の引張強さは 1300MPa を超え, 耐食性やパネ性, 導電性にも優れている。しかし, Be は比較的高価で Be 化合物は有毒なことから代替合金の開発が望まれている。Cu-Ti 系合金も時効硬化型合金で, 適切な加工熱処理後の引張強さは 1100MPa に達し, Cu-Be 系合金と比べ強度, パネ性, 導電性は劣るが, 安価で優れた耐力力緩和特性を示す。

一方, Cu-Ni-Sn 系合金も Cu-Be 系合金と比べ強度の点では劣るが安価で, Cu-Ti 系合金とほぼ同様の強度を有し耐力力緩和特性は Cu-Ti 系合金より優れる。しかし, Cu 中の元素固溶量が多いため, 一般に導電性は極めて悪い。これまで, 用途に応じた特性をもつ 3 種類の Cu-Ni-Sn 系合金が, Cu 中の Ni, Sn 添加量を調整することで開発されている。

筆者は Cu-21wt%Ni-5.5wt%Sn 合金(以後, wt% を省略)のさらなる強度の向上を目的とし, 80%冷間圧延後 400°C でピーク時効するというこれまでの加工熱処理法とは逆の, 400°C でピーク時効後 50~80%冷間圧延するというプロセスを適用した。その結果, 80%圧延後時効したときより時効後 80%圧延したときの方が強度は約 250 MPa 向上し, 後者の場合引張強さ $\sigma_u = 1310$ MPa にも達し, Cu-Be 系合金に匹敵するほどの優れた強度を得ることに成功した。

2. 研究の目的

しかし, 上記 Cu-21Ni-5.5Sn 合金を 50%圧延後ピーク時効を行ったときの応力緩和率 $R=2\%$ から, ピーク時効後 50%圧延を行ったときの $R=23\%$ へと大きく増加し, 耐力力緩和特性は低下した。50%圧延後 400°C で 1h の焼鈍を施すことにより, 強度をあまり低下させずに $R=8\%$ まで減少させることに成功した。導電率 E は低く, 6%IACS である。

本研究では, 高い強度, 優れた耐力力緩和特性, 適切な導電性を持つ Cu-Ni-Sn 合金の作製を目的として, 上記 Cu-21Ni-5.5Sn 合金に加え, 市販合金の組成に近い Cu-15Ni-8Sn, Cu-9Ni-6Sn 合金と今回提案する Cu-9Ni-9Sn 合金に同様の加工熱処理法を適用し, その後耐力力緩和特性を改善するため焼鈍を行った。本研究ではまた優れた応力緩和特性を示す原因を調べることも行った。さらに Cu-9Ni-6Sn 合金を用い曲げ加工性の調査も行った。

3. 研究の方法

(1) 加工熱処理による試料の作製

Cu-9Ni-9Sn, Cu-9Ni-6Sn, Cu-15Ni-8Sn, Cu-21Ni-5.5Sn 合金インゴットをアルゴンガス雰囲気中で溶製した。それぞれの合金を (9-9), (9-6), (15-8), (21-5.5) 合金と表記する。1000°C の真空中で 24h の均質化処理, その後 50%冷間圧延後真空中にて 850°C で 30min の溶体化処理を行い水中に焼入れた。この溶体化処理中に再結晶が生じ, 再結晶後の粒径はすべての合金で約 60 μ m となった。続いて (9-9), (9-6), (15-8), (21-5.5) 合金を 400°C でそれぞれ 20min, 4h, 4h, 10h のピーク時効を行った後, (9-9), (9-6), (15-8) 合金では 50%と 60%圧延を, (21-5.5) 合金では 50%と 80%冷間圧延を実施した。圧延後, (9-9) 合金では 400°C で 10min の, (9-6), (15-8), (21-5.5) 合金では 400°C で 1h の焼鈍を実施した。これらの焼鈍条件は, できるだけ強度を低下させずに耐力力緩和特性を向上させるための条件である。また, 比較のため, (9-9), (9-6), (15-8), (21-5.5) 合金を溶体化処理後 50%圧延を行い, 400°C でそれぞれ 10min, 1h, 1h, 4h のピーク時効を行った試料も作製した。以後, 例えば, (9-6) 合金を 50%圧延後 400°C でピーク時効を行った試料を (9-6)50R-A, 同合金を 400°C でピーク時効後 50%冷間圧延を行った試料を (9-6)A-50R, その試料を 400°C で焼鈍したとき (9-6)A-50Ra と表記する。

(2) 硬さ試験, 比抵抗測定, 引張試験等

400°C で焼鈍前後の試料を用いて, 硬さ試験, 比抵抗測定, 引張試験を行った。硬さはマイクロビッカース硬度計により 2.9N, 10s の条件にて測定した。引張試験は, 平行部が 20¹mm \times 6^wmm \times 0.25^tmm の板状肩付き試験片を用い, 万能引張試験機を使用し初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で室温大気中にて行った。引張方向は圧延方向, 押出し方向に平行である。また, 渦電流式導電率計により室温大気中にて導電率を測定した。さらに X 線回折を利用し転位密度を評価するため X 線分析を行った。ピークの幅(半価幅)から Williamson-Hall 法を用いてひずみを求め, 転位密度に換算した。

(3) 組織観察

組織観察は日本電子製 JEOL2000EX または JEOL2010FEF 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて, 加速電圧 200 kV にて行った。TEM 観察用薄膜試料は, ツインジェット法にて硝酸:メタノール=1:3 の溶液を用いて, -30°C で 8V の条件で作製した。

(4) 応力緩和試験

応力緩和試験は Cu と Cu 合金薄板条の曲げによる応力緩和試験法に準じ, スパン長さ 30 mm の片持ち梁方式を採用した。試験片の幅, 厚さは 6 mm, 0.25 mm とした。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、試験治具ごと電気炉内で200℃の窒素雰囲気にて100h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。

(5) 曲げ試験用試料作製と曲げ試験

Cu-9Ni-6Sn合金を大気中にて溶製し、真空中で850℃にて焼鈍を行った。続いて冷間圧延し、真空中で850℃、800℃、750℃で約1.5minの溶体化処理を行った後、水冷した。次いで約13%冷間圧延を行った。このときの板状試料の厚さは0.1mmである。その後引張強さを統一するため、3種類の試料に真空中で345℃でそれぞれ4h、3h、2hの亜時効を行った、その時の試料の引張強さはいずれも約980MPaであった。850℃、800℃、750℃で溶体化処理後亜時効を行った試料をそれぞれS850、S800、S750と表記する。

亜時効後の試料から厚さ0.1mm×幅10mm×長さ30mmの試験片を切り出し曲げ試験を行った。曲げ試験は、銅および銅合金薄板条の曲げ加工性評価方法に従い、それぞれの試験片を $R/t = 0.5$ の条件で90°W曲げ試験を実施した。ここで R は治具の曲げ半径、 t は試験片の板厚である。一部の試験片では、90°W曲げに達する前に50°W曲げ試験も行った。曲げ試験後、光学顕微鏡(OM)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を使って組織観察を行った。曲げ加工性の評価は、曲げ加工性評価基準に従い、基準写真とOMによる試料表面の観察結果を照らし合わせて、シワなし(A)、シワ小(B)、シワ大(C)、割れ小(D)、割れ大(E)の5段階にわけて行った。

4. 研究成果

(1) 引張特性

Table 1に各合金試料の0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ σ_u 、全伸び e を示す。括弧内の数値は、400℃でのピーク時効に続いて圧延を行ったときの $\sigma_{0.2}$ 、 σ_u であり、400℃の焼鈍によってそれらの値は若干減少している。 e は焼鈍によって実質的に変化しなかった。いずれの合金においても、最初に400℃でピーク時効を行い次いで50%圧延をしたとき、最初に50%圧延を行い次に時効を実施したときよりも耐力、引張強さは100MPa以上高い。時効を最初に行った場合、圧延率が大きい方が強度は高い。最も強度が高いのは(15-8)A-60Ra材で $\sigma_{0.2}$ と σ_u の値はそれぞれ1250MPa、1300MPaにも達している。次いで(21-5.5)A-80Ra材の強度が高い。(15-8)A-60Raと(21-5.5)A-80Ra材は、高強度Cu系合金の中で最も強度が高い析出強化型Cu-Be系市販合金の強度($\sigma_u \approx 1300$ MPa)に匹敵し、十分な強度を有すると言える。Ni含有量の少ない(9-9)A-60Ra材、(9-6)A-60Ra材の強度は上記合金材と比べ低いが、それでも $\sigma_u > 1200$ MPaであり、3種類のCu-Ni-Sn市販合金

の中で最も強度の高いCu-(20~22)Ni-(4.5~5.7)Sn合金より100MPa以上高い。全伸びは6%程度であり、強度が同レベルの上記Cu-Be系市販合金の約3%に比べ約2倍も大きい。

Table 1 0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$, tensile strength σ_u and elongation e of each specimen. The values of $\sigma_{0.2}$ and σ_u of each specimen before annealing at 400°C are shown in parentheses.

Specimen	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	e (%)
(9-9)50R-A	1040	1090	7
(9-9)A-50Ra	1120 (1150)	1180 (1210)	6
(9-9)A-60Ra	1190 (1210)	1240 (1260)	5
(9-6)50R-A	1010	1060	7
(9-6)A-50Ra	1090 (1120)	1150 (1180)	6
(9-6)A-60Ra	1160 (1190)	1210 (1230)	6
(15-8)50R-A	1060	1120	9
(15-8)A-50Ra	1150 (1190)	1210 (1240)	6
(15-8)A-60Ra	1250 (1280)	1300 (1330)	6
(21-5.5)50R-A	990	1040	7
(21-5.5)A-50Ra	1100 (1130)	1170 (1200)	6
(21-5.5)A-80Ra	1230 (1260)	1290 (1310)	5

(2) 微細組織

(21-5.5)合金試料と同様に、今回の(15-8)、(9-9)、(9-6)合金試料においても試料全域にわたって変形双晶が見られた。4種類の合金において、最初に圧延しその後時効した試料中の変形双晶はすべて、1方向の種類のみ観察された。それを $(1\bar{1}1)/[21\bar{1}]$ と表す。一方、いずれの合金においても、ピーク時効後冷間圧延を施した試料では1方向の主要な変形双晶に加え、双晶境界間隔の広いときその双晶の間に、 $[11\bar{1}]/[2\bar{1}1]$ の変形双晶が認められた。以後、主要な双晶を1次双晶、異なる方位を有する双晶を2次双晶と呼ぶ。1次の双晶境界間隔 t_s が約150nm以上のCu母相中だけに2次双晶が観察された。またいずれの合金においても、時効後圧延した試料では、1次双晶と2次双晶を含む領域の面積率は約3:2であり、これを考慮して各合金試料の t_s の平均値を求めた。Table 2にその結果を示す。(9-9)、(9-6)、(15-8)合金では t_s 値は50R-A、A-50Ra、A-60Raの順で、(21-5.5)合金では、50R-A、A-50Ra、A-80Raの順で小さい。

(9-9)、(15-8)、(21-5.5)合金には、溶体化処理後400℃でピーク時効を行ったときも、圧延後400℃でピーク時効を行ったときも、球状に近い $L1_2$ 型析出物が形成された。一方、(9-6)合金には DO_{22} 型規則相が析出した。いずれの規則相も $(Ni, Cu)_3Sn$ という形で表せる。(9-9)、(9-6)、(15-8)、(21-5.5)合金中の析出物の平均半径は、圧延の有無、圧延率、圧延後の焼鈍の

有無にほとんど関係なく、Table 2 に示すように、3~4nm であった。ここで、(Ni, Cu)₃Sn 析出物中の Ni と Cu の比は未だ求められていないので、析出物に電子線を照射し EDS 分析により Ni と Cu の比を決定した。析出物中の Cu 濃度は(9-6), (9-9), (15-8), (21-5.5)合金においてそれぞれ、約 40, 40, 40, 50at% が得られた。

Table 2 Twin boundary spacing t_s , dislocation density ρ_d , precipitate size r , precipitate volume fraction f , and inter-precipitate spacing λ for each specimen.

Specimen	t_s (nm)	ρ_d ($\times 10^{14} \text{m}^{-2}$)	r (nm)	f	λ (nm)
(9-9)50R-A	220	6.6			
(9-9)A-50Ra	70	9.8	3.9	0.18	7.0
(9-9)A-60Ra	64	11			
(9-6)50R-A	240	6.5			
(9-6)A-50Ra	75	9.4	3.3	0.14	7.5
(9-6)A-60Ra	68	10			
(15-8)50R-A	210	6.5			
(15-8)A-50Ra	68	10	3.9	0.19	6.6
(15-8)A-60Ra	55	12			
(21-5.5)50R-A	200	6.4			
(21-5.5)A-50Ra	69	9.8	3.0	0.14	6.9
(21-5.5)A-80Ra	58	12			

Table 2 に X 線回折実験から得られた各試料の転位密度 ρ_d も示す。同じ圧延量でも時効後圧延した試料の方が、圧延後時効した試料より ρ_d 値が大きいことがわかる。また、圧延量が多い方が ρ_d 値は大きい。

(3) 析出強化、転位強化及び双晶境界強化

(21-5.5)合金を 400°C で 10h のピーク時効を行ったとき、析出強化はオロワン機構により生ずることをすでに示した。他の合金においても、400°C でピーク時効を行ったとき、Cu 母相と格子が 1 対 1 の対応にある $L1_2$ あるいは $D0_{22}$ 規則相が形成され、降伏はオロワン機構によって生ずると考えることができる。オロワン応力は析出物間距離 λ に反比例し、 λ は析出物半径 r と体積分率 f を用いて次式で表される。

$$\lambda = r(\sqrt{2\pi/3f} - 1.63) \quad (1)$$

f は以下のようにして計算により求めることができる。時効により析出物の量が増加すると溶質濃度の減少となって現れ、これは格子定数の変化から見積もることができる。Ni が Cu 中に固溶したときの格子定数の変化は、Sn が Cu 中に固溶したときの格子定数の変化に比べ極めて小さいため、時効に伴う格子定数変化はすべて Cu 母相中の Sn 固溶量の減少に起因するとみなされる。時効前後の Cu 母相の格子定数、析出物の格子定数、(Ni, Cu)₃Sn 析出物中の Ni/Cu 比、Cu の格子定数の Sn 固溶量依存性から、各合金中の析出物の f は Table 2 に示すように求められた。

Table 2 に、この f と r を式(1)に代入することによって得られた λ も示す。(15-8)合金の λ は最も小さな値をとり、(9-6)合金の λ は最も大きな値を示すが、特に大きな差異はない。

本合金材の降伏強度は主として、双晶境界強化、オロワン機構による析出強化、転位強化によって影響を受ける。Cu 中の双晶境界は通常の粒界と同様に転位の運動の障害物として取扱われているので、Table 2 において t_s 値が小さいほど降伏強度への双晶境界強化の寄与は大きい。また、 ρ_d 値が大きいほど、 λ 値が小さいほど、降伏強度への寄与は大きい。従って、Table 1 で各合金において冷間圧延より時効を先行したとき強度が高いのは、転位密度が高いことと双晶境界間隔が小さいことが原因である。さらに、時効後圧延率が大きいとき降伏強度が高いのは転位密度が高いことと双晶境界間隔が小さいためである。また、(9-9)A-60Ra, (9-6)A-60Ra 材に比べ、(15-8)A-60Ra, (21-5.5)A-80Ra 材の降伏強度が高いが、これは転位密度が高く、双晶境界間隔が小さく、析出物間距離が小さいことによると判断される。

(4) 耐力緩和特性

Table 3 に 200°C の窒素雰囲気にて各合金試料を 100h 保持後の応力緩和率 R を示す。括弧内の R は 400°C での焼鈍前、すなわち圧延後の値である。 R が小さいほど耐力緩和特性が優れていることを示す。いずれの合金でも、50R-A 材の R は 2 と極めて小さいが、ピーク時効に続く圧延後の R は非常に大きい。しかし、続いての焼鈍によってかなり改善される。すなわち 400°C での焼鈍により強度をあまり低下させずに耐力緩和特性を向上させることができた。各合金において強度の高い試料の間で R を比較すると、(21-5.5)A-80Ra 材で $R=9$ と最も小さく、(9-9)A-60Ra 材がそれに続き (15-8)A-60Ra 材で最も大きく $R=19$ である。しかし Cu 系合金の中で最も強度が高い Cu-Be 系市販合金で報告されている $R \approx 25$ より小さい。Table 3 に f の算出と同時に得られたピーク時効後の Sn と Ni の固溶量も示す。時効後にもかかわらず、かなり固溶していることが伺える。これが、Cu-Ni-Sn 合金の導電性を低下させている主なる原因と考えられる。

Fig. 1 に(9-9)50R-A, (9-9)A-50R, (9-9)A-50Ra 材の 200°C での引張試験結果を示す。これらの試料の応力-ひずみ曲線上にセレーションが発生しており、(9-9)A-60Ra 材でもセレーションが観察された。室温では発生しなかった。他の合金試料においても 200°C でセレーションが認められた。

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、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おり、Cu 合金においても確認

されている。従って、本合金試料においても、固溶 Ni, Sn によってコトレル雰囲気形成された結果、セレーションが発生したと言える。

Table 3 Stress relaxation rate R , and electrical conductivity E , and concentrations of Ni and Sn in the Cu matrix for each specimen. The value of R of each specimen before annealing at 400°C is shown in parenthesis.

Specimen	R (%)	E (%IACS)	Ni (at%)	Sn (at%)
(9-9)50R-A	2			
(9-9)A-50Ra	10 (22)	11	3.2	0.6
(9-9)A-60Ra	12 (25)			
(9-6)50R-A	2			
(9-6)A-50Ra	13 (26)	12	8.3	0.3
(9-6)A-60Ra	14 (28)			
(15-8)50R-A	2			
(15-8)A-50Ra	17 (51)	9	13	0.2
(15-8)A-60Ra	19 (54)			
(21-5.5)50R-A	2			
(21-5.5)A-50Ra	8 (23)	6	17	0.6
(21-5.5)A-80Ra	9 (24)			

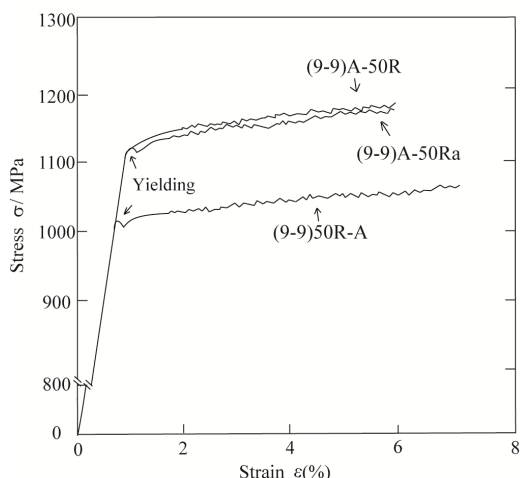


Fig. 1 Stress-strain curves of (9-9)50R-A, (9-9)A-50R and (9-9)A-50Ra specimens, tested at 200°C.

Fig. 1 で圧延後時効を行った 50R-A 材、圧延後焼鈍を行った A-50Ra 材にはセレーションだけでなく降伏現象も認められる。A-60Ra 材にも確認された。しかし時効後圧延を実施した A-50R 材では存在しない。溶体化処理後単にピーク時効を行っても、セレーションは観察されたが、降伏現象は現れなかった。他の合金にも同様な傾向が観察された。この降伏現象の発現は、圧延によって増殖した転位の回りに、圧延後の時効あるいは焼鈍中にコトレル雰囲気が形成され、それにより転位が固着されたことを意味する。

従って、各合金の 50R-A 材が良好な耐力緩和特性を示したのは、溶質原子がコトレル雰囲気をつくり、転位運動の抵抗となっていることに加え、時効中に固溶原子により転位が固着され、可動転位密度が顕著に減少したことによると理解される。一方 A-50R 材で耐力緩和率が大きいのは、コトレル雰囲気

の形成により転位運動の粘性抵抗となっているにもかかわらず、可動転位密度が高いためであると言える。圧延後の焼鈍で転位が溶質原子に固着され可動転位密度が減少したために、A-50Ra, A-60Ra, A-80Ra 材では耐力緩和特性が改善されたと言える。

筆者は過去に Cu への 1.5Ni と 0.14P の複合添加は耐力緩和率 R を著しく低下させることを示した。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られた。本研究の場合も、Ni と Sn の複合添加が、耐力緩和特性の著しい向上をもたらしている可能性がある。この可能性を調べるため、(9-9)合金並びに Cu-9Ni, Cu-9Sn 合金を溶製し、均質化処理、溶体化処理を行った後、200°C で耐力緩和試験、引張試験を実施した。Fig. 2 に各合金の引張試験の結果を示すとともに、 R も示した。なお、純 Cu の R は 84%であった。純 Cu に Ni を添加してもセレーションは観察されず、 $R=67%$ となりわずかに低下するに過ぎない。しかし Sn 添加で $R=23%$ まで減少し、Ni と Sn の複合添加により $R=7%$ と極めて低下し、両合金ともセレーションが発生する。

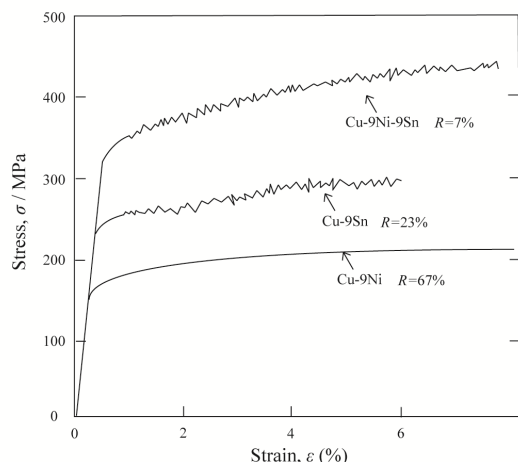


Fig. 2 Stress-strain curves of Cu-9Ni, Cu-9Sn and Cu-9Ni-9Sn solid solution alloys, tested at 200°C.

前に述べたように Cu 中において Ni と Sn は球状の $L1_2$ または $D0_{22}$ 型規則相 $(Ni, Cu)_3Sn$ を形成する。Cu 中における Cu と Ni, Cu と Sn 及び Ni と Sn の相互作用係数は、過去の研究から、200°C においてそれぞれ 7.9kJmol^{-1} , -18kJmol^{-1} , -61kJmol^{-1} と見積もれる。よって Cu 中において Ni と Sn は親和力が大きく、対となってコトレル雰囲気をつくり、転位運動の抵抗となっていると考えられる。従って、Sn と Ni の複合添加による顕著な耐力緩和率の低下は、このことに原因を帰することができる。

Fig. 1 で述べたように、(9-9)合金を 50%圧延後 400°C で時効中または 400°C でピーク時効後 50%圧延を行い 400°C で焼鈍中に溶質原子のコトレル雰囲気が形成される。Cu 中の Sn と Ni の 200°C での拡散係数 D は、それぞれ $D=1.91 \times 10^{-26}\text{m}^2\text{s}^{-1}$, $2.34 \times 10^{-30}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ と計算され、Sn の方が非常に大きい。また Cu に対する Sn

と Ni の原子半径比 ϵ_a は $\epsilon_a = +13.8\%$, -2.3% と与えられ, Sn の方が大きい. 従って Sn 原子のコットレル雰囲気が形成され転位の固着が起こっていると考えるのが妥当である.

以上のことから, Table 3 で(9-9)A-60Ra, (9-6)A-60Ra, (15-8)A-60Ra, (21-5.5)A-80Ra 材の耐力緩和特性が比較的良好である理由は以下のように理解される. すなわち, 焼鈍中圧延によって導入された転位の周辺に Sn によるコットレル雰囲気が形成され転位が固着された結果, 可動転位密度が低くなったことに加え, Sn と親和力の大きい Ni が対となってコットレル雰囲気をつくり転位運動の抵抗となっているためであると言えよう. 従って, これら 4 種類の合金試料の中で(21-5.5)A-80Ra 材の R が最も小さいのは, Cu 母相中への Sn と Ni の固溶量が最も多いことによると言えよう (Table 3). この材料に続いて(9-9)A-60Ra 材の R が小さいのは, Ni 固溶量は最も少ないが Sn 原子の固溶量が最も多いことが原因であると考えられる. (15-8)A-60Ra 材では Sn の固溶量が最も少ないため R が最も大きいのであろう.

(5) 曲げ加工性

Cu-9Ni-6Sn 合金を用い 750, 800, 850°C で溶体化処理に続いて 345°C で亜時効後 90° 曲げ試験を行った. S750, S800, S850 の 3 種類の試料の曲げ加工性は異なっていた. この原因を明らかにするため, SEM, TEM による組織学的検討を行い, 以下の結果を得た.

S750 と S850 は曲げ加工性は同程度であり S800 より劣る. S750 と S850 の曲げ加工性が劣るのは割れが試料内部まで進展しやすいためであるが, その原因は異なる.

割れが試料内部まで進展しやすいのは, S850 では, PFZ の幅が大きく粒界すべりに基づく粒界割れが試料内部で容易に発生するためであると言える. 一方, S750 では粒内に存在する 100 nm 程度の球状析出物の界面の剥離が容易に生じ, ボイドの形成・成長が起こりやすいためであると理解できる.

S800 で他の試料と比べ曲げ加工性が優れるのは, 100 nm 程度の球状析出物が粒内に存在しないことに加え, PFZ の幅が狭く粒界すべりに基づく粒界割れが起こりにくく, 結果として割れが試料内部まで進展しにくいことによる.

以上の結果は, 論文としてまとめている段階であり, 近日中に投稿予定である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. T. Oshima, K. Kita, R. Monzen and N. Muramatsu, Enhancement in strength of Cu-15wt%Ni-8wt%Sn alloy by a simple thermomechanical treatment, Proceeding of Processing and Fabrication of Advanced Materials-XXIV, 査読有, 2015, 494-503.

2. 福岡俊彦, 渡邊 光, 渡邊千尋, 門前亮一, 村松尚国, 時効とその後の圧延によって作製された Cu-Ni-Sn 合金の強度, 耐力力緩和特性, 導電性, 銅と銅合金, 査読有, Vol. 56, No. 1, 2017, 205-210.
3. 渡邊 光, 北 和久, 國峯崇裕, 門前亮一, 村松尚国, 単純な加工熱処理によって作製された Cu-Ni-Sn 合金の強度と耐力力緩和特性評価, 材料, 査読有, Vol. 67, No. 6, 2018 掲載決定.

〔学会発表〕(計 6 件)

1. 松岡圭祐, 渡邊千尋, 門前亮一, 村松尚国, Cu-15wt%Ni-8wt%Sn 合金の強度向上, 2015 年 11 月 2 日, 日本銅学会第 55 回講演大会, 大阪大学(大阪).
2. T. Oshima, K. Kita and R. Monzen, Enhancement of strength of Cu-15wt%Ni-8wt%Sn alloy, International Conference of Processing and Fabrication of Advanced Materials-XXIV, 2015. 12. 20, Osaka (Japan).
3. 福岡俊彦, 門前亮一, 渡邊千尋, 村松尚国, Cu-Ni-Sn 合金の強度, 耐力力緩和特性, 導電性の改善, 2016 年 10 月 30 日, 日本銅学会第 56 回講演大会, 東海大学(東京).
4. 渡邊 光, 國峯崇裕, 渡邊千尋, 門前亮一, 村松尚国, 単純な加工熱処理によって作製された Cu-Ni-Sn 合金の強度, 導電性, 耐力力緩和特性の評価, 2017 年 9 月 8 日, 日本金属学会(第 161 回)秋季大会, 北海道大学(北海道).
5. 張 宇禪, 渡邊 光, 渡邊千尋, 門前亮一, 山上直樹, Cu-9wt%-6wt%Sn 合金における曲げ加工性と微細組織, 2017 年 11 月 18 日, 日本銅学会第 57 回講演大会, 富山大学五福キャンパス(富山).
6. 張 宇禪, 渡邊 光, 渡邊千尋, 門前亮一, 山上直樹, Cu-9mass%Ni-6mass%Sn 合金の曲げ加工性に及ぼす溶体化処理温度の影響, 2018 年 3 月 20 日, 日本金属学会(第 162 回)春季大会, 千葉工業大学習志野キャンパス(千葉).

〔その他〕

ホームページ等

<http://dspace.lib.kanazawa-u.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

門前 亮一 (MONZEN, Ryoichi)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号: 20166466