

平成22年 5月19日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560742

研究課題名（和文） ナノ組織制御による銅基合金の電氣的・機械的特性の高度複合化

研究課題名（英文） Functionalization of electrical and mechanical properties by controlling of nano-structures in Cu-base alloys

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

研究成果の概要（和文）：Cu-0.2%Be-1.2%Ni-0.17%Zr と Cu-2.0%Ni-0.5%Si-0.17%Zr ベース合金，前者に 0.1%Mg を添加した合金，後者に 0.15%Mg と 0.15%Mn を複合添加した合金に繰返し重ね接合圧延（ARB）法と側方押出加工（ECAP）を適用し，結晶粒を微細化することと，その後の時効により強度の向上を試みるとともに，強度の評価・検討を行った．ARB，ECAP 加工を施した後時効されたいずれの合金も，通常の圧延後時効された合金より，結晶粒微細化と高い転位密度により強度が高い．特に，時効された ARB Cu-Ni-Be-Zr-Mg 合金において，引張強さ 840MPa，伸び 9%，54%IACS が得られた．

研究成果の概要（英文）：The effect of accumulative roll-bonding (ARB) process or equal channel angular pressing (ECAP) and subsequent aging on the mechanical properties has been studied for Cu-1.2%Ni-0.2%Be-0.17%Zr and Cu-2.0%Ni-0.5%Si-0.17%Zr alloys and 0.1%Mg-added Cu-1.2%Ni-0.2%Be-0.17%Zr and 0.15%Mg and 0.15%Mn-added Cu-2.0%Ni-0.5%Si-0.17%Zr alloys. The four aged ARB or ECAP alloys exhibit larger values of 0.2% proof stress and ultimate tensile stress  $\sigma_u$  and slightly larger values of elongation  $\epsilon_t$  to failure than the conventionally-rolled and aged alloys. Both grain refinement and introduction of higher dislocation density via the ARB process or ECAP result in the improvement of strength. The aged ARB Cu-Ni-Be-Zr-Mg alloy has the largest value of  $\sigma_u=840\text{MPa}$ , a value of  $\epsilon_t=9\%$  and an electrical conductivity of 54%IACS.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：高強度・高導電性材料，ナノ組織制御，ARB，ECAP，Cu-Ni-Si 合金，Cu-Ni-Be 合金

## 1. 研究開始当初の背景

世の中の情報化の進展に伴い、自動車の高高度電装化、電気電子機器の更なる高度化、高信頼化、多様化が求められている。これらの技術的な限界到達点を決める要因の一つとなるのは、コネクタやリードフレームなどの相互接合部品の小型化であり、これを実現するためには高強度・高導電率の材料が必要不可欠となる。その他、優れた応力緩和特性、曲げ加工性も必要となる。

ベリリウム銅合金は銅合金中最高の強度を発揮でき、しかも高導電性も併せ持ち、応力緩和特性も非常に優れている。しかし、ベリリウムは高価で有害物質なため敬遠される傾向にある。したがって、ベリリウム銅代替合金の開発が大きな課題の一つになっているが、代替できる合金が現状ではほとんど存在しない。特に代替が難しいのは、C17510 (Cu-0.4wt%Be-1.6wt%Ni、以後 wt%は省略する)などの導電率 50%IACS 程度の合金である。これらの合金は、発熱量の多い自動車用リレーの可動片として用いられることが多いが、現時点では有力な代替合金は開発されていない。これはベリリウム銅が非常に優れた疲労特性も併せ持っているためである。そこで現状では Ni、Be の量をできるだけ減らすよう試みられており、導電性は向上するが強度の低下は免れない。

Cu-Ni-Si 合金はコルソン合金の名で知られている、Ni<sub>2</sub>Si 析出物を分散させた析出硬化型合金であり、比較的高い導電率と強度、応力緩和特性および曲げを兼備した合金で、現在最も開発が行われているカテゴリである。特性バランスが優れるだけでなく、有害物質を含まず、大気造塊・熱間圧延による大量生産が可能なことから、ベリリウム銅合金代替の最有力候補である。我々も通常のコルソン合金よりも Ni と Si 含有量が多い Cu-4.0Ni-0.95Si-0.02P 合金をベース材として、Ni 添加量の増加、Cr、Sn、Mg 添加、2 段時効を組み合わせることで、ベリリウム銅に匹敵する引張強さ 900MPa、伸び 13%をもち、同時に優れた曲げ加工性を有する合金の作製に成功している。しかし、Ni と Si の増量、そして多種の元素を添加したため、導電性の低下は免れなかった。また、Zr を添加すると、強加工後の熱処理において再結晶が抑制されることも示している。

一方、導電率を低下させることなく、強度を向上させる方法として、結晶粒微細化が志向されている。しかし、時効硬化型 Cu 基合金への適用例は少ない。著者も高導電材料として最近開発された Cu-Cr-Ag 系合金に、結晶粒の成長抑制と微視組織の安定化のために Zr を少量添加した Cu-0.5Cr-0.2Ag-0.1Zr 合金を側方押出加工 (ECAP) 法により結晶粒

径を約 300nm に微細化し、その後の時効処理により、引張強さ 630MPa、導電率 78%IACS を得ている。

## 2. 研究の目的

本研究では、結晶粒微細化の方法として、強ひずみ加工法の中で ECAP 法と繰返し重ね接合圧延 (ARB) 法を採用して、電氣的・機械的特性の優れた高機能 Cu 基合金の開発を目的とする。これらの方法を、標準組成より Be と Ni の量を減らし、Zr を添加した高導電性 Cu-0.2Be-1.2Ni-0.17Zr 合金、標準組成のコルソン合金に Zr を添加した Cu-2.0Ni-0.5Si-0.17Zr 合金、これら 2 種類の Zr 添加合金にさらに Mg などの元素を添加した合金に適用し、強度の向上を試みるとともに、強度の評価・検討を行った。

この研究に先立って基礎的知見を得るため、Cu-2.0Ni-0.5Si 合金と Cu-1.2Ni-0.2Be 合金をベース材とし、前者には 0.17Zr、0.15Mg、0.15Mn を添加し、後者には 0.17Zr、0.1Mg、0.1Co を添加し、時効後の強度と応力緩和特性に及ぼす各元素の影響を調べた。

## 3. 研究の方法

### (1) 圧延、ARB、ECAP 試料の作製

Ni と Si の原子分率比 (Ni/Si) が 2 である Cu-2.0Ni-0.5Si 合金とこれに 0.17Zr、0.15Mg、0.15Mn を添加した合金、Ni と Be の原子分率比 (Ni/Be) が近似的に 1 である Cu-1.2Ni-0.2Be 合金とこれに 0.17Zr、0.1Mg、0.1Co を添加した合金をそれぞれ溶製した。これらの合金に 950°C 真空中で均質化熱処理、冷間圧延を行った後、Cu-Ni-Si 系合金には 1000°C で 1h、Cu-Ni-Be 系合金には 1000°C で 8h 溶体化処理を施した。これらの試料に、前者は圧下率 20%、後者は圧下率 40% の冷間圧延を行い、塩浴炉を用いて 450°C で時効処理を施した。冷間圧延量については実用化されている Cu-Ni-Si 合金並びに Cu-Ni-Be 合金の圧延量を参考に決定した。

ARB、ECAP、90% 圧延用試料として、時効時における再結晶を抑制するために Zr を添加した Cu-2.0Ni-0.5Si-0.17Zr 合金と Cu-1.2Ni-0.2Be-0.17Zr 合金、前者に 0.15Mg と 0.15Mn を複合添加し、後者には 0.1Mg を添加した合金を準備した。これらの合金を上記と同じ条件で溶体化処理を施した後、前者の合金では 375°C で、後者の合金では 400°C で時効を行った。

ARB 加工に供する試料の寸法は、厚さ 1mm、幅 30mm、長さ 200mm とした。供試材の接合面は、圧延前にアセトンによる脱脂とステンレス線製のワイヤブラシによる研磨を行った。接合面を 2 枚重ねにした試料を 50% 冷間圧延した後、

水冷した。導入される相当ひずみ量は、1サイクルでおよそ0.8である。本研究ではARBを7サイクルまで行い相当ひずみは5.6である。ECAP加工においては、上述の4種類の合金から直径10mm、長さ50mmの丸棒試験片を切り出した。チャンネル角度90°の金型を用い室温にて、押し出し後に試験片を90°ずつ同一方向に回転させ再度押し出すひずみ経路(Route Bc)にて、8回繰り返しECAPを行った。この段階の相当ひずみは約8である。なお20%、40%、90%圧延を行ったときの相当ひずみはそれぞれ0.26、0.59、2.7である。

#### (2) 硬さ試験、比抵抗測定、引張試験

熱処理後の試料を用いて、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20<sup>1</sup>mm×6<sup>7</sup>mm×0.25<sup>8</sup>mm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3×10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>の条件で室温大気中にて行った。引張方向は圧延方向、押し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。

#### (3) 組織観察

組織観察は日立製H-9000NARならびに日本電子製JEOL2000EX透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、それぞれ加速電圧300kV、200kVにて行った。TEM観察用薄膜試料は、ツイングジェット法にてりん酸：水=1：4(容積比)ならびに硝酸：メタノール=1：3の溶液を用いて、前者では0°Cで6.5V、後者では-25°Cで5.7Vの条件で作製した。

#### (4) 転位密度の測定

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。

### 4. 研究成果

#### (1) 強度と応力緩和特性への元素添加の効果

Cu-2.0Ni-0.5Si合金とCu-1.2Ni-0.2Be合金をベース材とし、前者には0.17Zr、0.15Mg、0.15Mnを添加し、後者には0.17Zr、0.1Mg、0.1Coを添加し、450°Cにおけるピーク時効後の強度と応力緩和特性への各元素の効果进行调查した。得られた結果は以下のように要約される。

①Cu-Ni-Si合金とCu-Ni-Be合金にいずれの元素を添加しても強度が向上した。強度向上はδ及びγ'析出物の析出物間距離が減少したことに起因する。

②ピーク時効時におけるCu-Ni-Be系合金の

降伏応力は、オロワン機構により支配される。③CuへのNiとSiあるいはNiとBeの複合添加は応力緩和特性を著しく向上させる。これはSiまたはBe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説明される。

④2種類のベース材への各元素添加によって応力緩和特性が向上する。Zr、Mn、Co添加による応力緩和特性の向上は、元素添加により、転位上に優先析出し転位をピンニングする析出物の数が増え、可動転位密度が減少することによると説明できる。Mg添加により応力緩和特性が向上するのは、転位上析出物の数の増加に基づく可動転位密度の減少に加え、Mg原子によりコットレル雰囲気形成され引きずり抵抗が増加するためであると理解される。

#### (2) ARB及びECAP法の適用

40%圧延されたCu-Ni-Be-ZrとCu-Ni-Si-Zr-Mg合金及び20%圧延されたCu-Ni-Si-ZrとCu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg合金を450°Cで時効したとき硬さはそれぞれ2h及び5hでピークに達した。しかし、ARB、ECAP加工、90%圧延後、450°Cで時効を行ったとき硬さがピークになる前に再結晶が生じた。そこで、これより低い温度で測定した結果、90%圧延、ARB及びECAP加工を行ったCu-Ni-Be系合金においては400°Cで16hのピーク時効を、Cu-Ni-Si系合金では375°Cで32hのピーク時効を施すこととした。

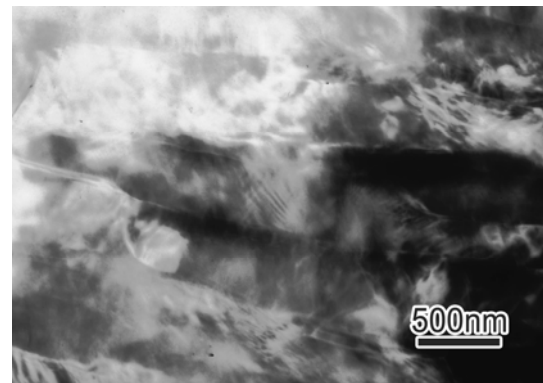


Fig. 1 TEM image of a Cu-Ni-Si-Zr alloy 7-cycle ARB processed after a solution treatment.

Fig. 1にCu-2.0Ni-0.5Si-0.17Zr合金のARB後の圧延方向に平行な断面のTEM像を示す。この合金及びCu-1.2Ni-0.2Be-0.17Zr合金、さらに各元素を添加した合金のいずれも、ARB加工後平均結晶粒厚さは約0.4μmとなっており、溶体化処理後の結晶粒径40と50μmと比較して微細化されていた。結晶粒の平均アスペクト比はおおよそ5となっており、圧延方向に長い結晶粒が得られた。ECAP後も、いずれの合金においても、平均結晶粒厚さは約

0.4 $\mu\text{m}$  となっていたが、平均アスペクト比は約2であり、むしろ等軸晶に近い形状をしていた。ピーク時効後も、結晶粒径、アスペクト比に変化は認められなかった。しかし、転位密度の減少を確認でき、回復が生じていた。

Table 1に、Cu-Ni-Be-Zr と Cu-Ni-Be-Zr-Mg 合金を溶体化処理後、40%、90%圧延、ARB、ECAP 加工を行った場合、加えて時効を行った場合について、結晶粒径  $D$ 、0.2%耐力  $\sigma_{0.2}$ 、引張強さ  $\sigma_u$ 、伸び  $\varepsilon_t$ 、導電率及び転位密度を示す。Table 2には、Cu-Ni-Si-Zr と Cu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg 合金を溶体化処理後、20%、90%圧延、ARB、ECAP 加工を行った場合、加えて時効を行った場合についての結果を示す。50%と90%圧延材の結晶粒径は圧延方向に引き伸ばされた結晶粒の厚さとした。

Table 1 Grain thickness  $D$ , 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , ultimate tensile stress  $\sigma_u$ , elongation  $\varepsilon_t$ , electrical conductivity  $\sigma$ , and dislocation density  $\rho$  for Cu-Ni-Be-Zr and Cu-Ni-Be-Zr-Mg alloys with and without aging at 450°C for 2h after 40% cold-rolling and at 400°C for 16h after 90% cold-rolling, ECAP and ARB.

Specimen	Processing method	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_t$ (%)	$\sigma$ (%IACS)	$\rho$ ( $\text{m}^{-2}$ )
Cu-Ni-Be-Zr	40% rolling	30	480	530	11	38	$5.5 \times 10^{14}$
	40% rolling + aging	30	620	680	8	59	$4.9 \times 10^{14}$
	90% rolling	5	530	580	3	37	$3.1 \times 10^{15}$
	90% rolling + aging	5	720	770	7	58	$2.1 \times 10^{15}$
	ECAP	0.4	550	600	6	36	$2.3 \times 10^{15}$
	ECAP + aging	0.4	770	790	10	57	$1.8 \times 10^{15}$
	ARB	0.4	570	620	5	37	$2.8 \times 10^{15}$
	ARB + aging	0.4	780	810	9	58	$1.9 \times 10^{15}$
	40% rolling	30	460	510	11	37	$6.0 \times 10^{14}$
	40% rolling + aging	30	630	690	8	54	$5.1 \times 10^{14}$
Cu-Ni-Be-Zr-Mg	90% rolling	5	550	590	2	36	$3.8 \times 10^{15}$
	90% rolling + aging	5	740	780	6	54	$3.0 \times 10^{15}$
	ECAP	0.4	550	600	3	36	$2.5 \times 10^{15}$
	ECAP + aging	0.4	800	830	8	55	$2.0 \times 10^{15}$
	ARB	0.4	580	640	4	36	$3.0 \times 10^{15}$
	ARB + aging	0.4	810	840	9	54	$2.0 \times 10^{15}$

Cu-Ni-Be-Zr 合金と Mg 添加合金の溶体化処理後の強度、伸び、導電率、転位密度は、いずれの加工方法においても、ほぼ等しい。溶体化処理後の 90%圧延材は 40%圧延材より転位密度が高いため、強度が高く伸びが小さい。しかし、ARB 材と ECAP 材は 90%圧延材と転位密度が同じにもかかわらず、強度と伸びは若干大きい。これは ARB 材と ECAP 材の結晶粒が小さいことによる。ARB 材の方が ECAP 材より若干強度が高い傾向が見られる。

Cu-Ni-Si 系合金についても、溶体化処理後の機械的特性、導電率、転位密度には、Mn と Mg の複合添加の効果は特に表れない。20%圧延材、90%圧延材、ARB 材、ECAP 材間の強度と伸びの違いは、Cu-Ni-Be-Zr 合金と同様の傾向が存在する。

Cu-Ni-Be-Zr 合金及び Mg 添加合金では、ピーク時効により球に近い形状を有する  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  析出相のみが、Cu-Ni-Be-Zr 合金及び Mg-Mn 複合添加合金では、円盤状  $\gamma''\text{-NiBe}$  析出相のみが観察された。いずれの合金において

も、圧延、ARB、ECAP 後の時効によりこれらの析出物が形成されるため、強度及び導電率が向上している。一方伸びは、20%Cu-Ni-Si 系圧延材では時効によりほとんど変化せず、40%Cu-Ni-Be 系圧延材では減少している。しかし、いずれの合金においても、90%圧延、ARB、ECAP 加工後の時効により、伸びは増加している。いずれの合金も転位密度は減少しており、これが伸びの増加に寄与している。

Table 2 Grain thickness  $D$ , 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , ultimate tensile stress  $\sigma_u$ , elongation  $\varepsilon_t$ , electrical conductivity  $\sigma$ , and dislocation density  $\rho$  for Cu-Ni-Si-Zr and Cu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg alloys with and without aging at 450°C for 5h after 40% cold-rolling and at 375°C for 32h after 90% cold-rolling, ECAP and ARB.

Specimen	Processing method	$D$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_t$ (%)	$\sigma$ (%IACS)	$\rho$ ( $\text{m}^{-2}$ )
Cu-Ni-Si-Zr	20% rolling	40	420	480	10	18	$2.5 \times 10^{14}$
	20% rolling + aging	40	510	560	9	39	$2.1 \times 10^{14}$
	90% rolling	5	540	590	4	17	$3.6 \times 10^{15}$
	90% rolling + aging	5	630	690	7	39	$3.0 \times 10^{15}$
	ECAP	0.4	520	570	6	18	$2.2 \times 10^{15}$
	ECAP + aging	0.4	640	680	10	40	$1.5 \times 10^{15}$
	ARB	0.4	550	590	6	17	$2.8 \times 10^{15}$
	ARB + aging	0.4	640	690	10	39	$1.4 \times 10^{15}$
	20% rolling	40	430	490	10	17	$2.5 \times 10^{14}$
	20% rolling + aging	40	530	580	10	34	$2.3 \times 10^{14}$
Cu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg	90% rolling	5	550	590	3	16	$3.5 \times 10^{15}$
	90% rolling + aging	5	670	710	8	34	$3.0 \times 10^{15}$
	ECAP	0.4	540	590	6	16	$2.1 \times 10^{15}$
	ECAP + aging	0.4	670	720	11	33	$1.5 \times 10^{15}$
	ARB	0.4	560	600	5	16	$2.8 \times 10^{15}$
	ARB + aging	0.4	680	720	11	34	$1.6 \times 10^{15}$

時効された Cu-Ni-Be-Zr 合金において、90%圧延材の強度は 40%圧延材の強度より高く、伸びは若干小さい。ARB 材と ECAP 材の強度は 90%圧延材よりさらに高いが、伸びは大きく、結晶粒微細化の効果が表れている。Mg 添加合金においても、同様な傾向が見られる。しかし、強度は Cu-Ni-Be-Zr 合金に比べいずれの加工条件でも大きく、特に ARB 材の引張強さは 840MPa にも達している。伸びも 9%あり、導電率も 54%IACS と優れる。

一方、時効された Cu-Ni-Si-Zr 合金において、90%圧延材の強度は 20%圧延材の強度より高く、伸びは小さい。しかし、Cu-Ni-Be-Zr 合金とは異なり、90%圧延材、ARB 材、ECAP 材の強度はほぼ同じであり、数字上、結晶粒微細化効果は表れていない。伸びは増加しており、微細化の効果が見られる。Mn と Mg の複合添加合金において Cu-Ni-Si-Zr 合金に比べ強度は高いが、同様の傾向が確認できる。しかし、Cu-Ni-Be 系合金に比べ強度、導電率は劣る。

以上のような、強度の合金の種類、添加元素の有無、加工条件依存性は、結晶粒径、析出状況、転位密度の違いから理解することができる。Table 3 と 4 に、Cu-Ni-Be-Zr 系合金と Cu-Ni-Si-Zr 系合金において、0.2%耐力  $\sigma_{0.2}$ 、析出物の体積分率  $f$ 、半径  $r$ 、数密度  $N$ 、析出物間隔  $\lambda$ 、転位の数密度  $\rho$ 、結晶粒厚

さ  $D$  を示す。なお、 $f$  は時効に伴う比抵抗変化より求めた。

Table 3 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , volume fraction  $f$ , radius  $r$ , number density  $N$  of  $\gamma''$  precipitates, inter-precipitates spacing  $\lambda$ , dislocation density  $\rho$  and grain thickness  $D$  for Cu-Ni-Be-Zr and Cu-Ni-Be-Zr-Mg alloys with and without aging at 450°C for 2h after 40% cold-rolling and at 400°C for 16h after 90% cold-rolling, ECAP and ARB.

Specimen	Processing method	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$f$	$r$ (nm)	$N$ ( $\times 10^{22}/m^3$ )	$\lambda$ (nm)	$\rho$ ( $m^{-2}$ )	$D$ ( $\mu m$ )
Cu-Ni-Be-Zr	40% rolling + aging	620	0.016	3.4	8.6	10	$4.9 \times 10^{14}$	30
	90% rolling + aging	720	0.015	3.1	10	10	$2.1 \times 10^{15}$	5
	ECAP + aging	770	0.016	2.4	16	8.6	$1.8 \times 10^{15}$	0.4
	ARB + aging	780	0.016	2.4	18	8.3	$1.9 \times 10^{15}$	0.4
Cu-Ni-Be-Zr-Mg	40% rolling + aging	630	0.015	3.1	9.6	10	$5.1 \times 10^{14}$	30
	90% rolling + aging	740	0.015	2.8	12	10	$3.0 \times 10^{15}$	5
	ECAP + aging	800	0.015	2.3	19	8.3	$2.0 \times 10^{15}$	0.4
	ARB + aging	810	0.015	2.3	20	8.1	$2.0 \times 10^{15}$	0.4

Cu-Ni-Be 合金と Cu-Ni-Si 合金のピーク時効時の降伏応力は、オロワン機構により支配されることを明らかにした。オロワン応力は平均析出物間隔  $\lambda$  と反比例の関係がある。従って、 $\lambda$  の値から  $\sigma_{0.2}$  に及ぼす析出強化の寄与の程度を評価することができる。Table 3 と 4 からわかるように、2種類のベース合金および元素添加合金のいずれにおいても、加工と時効条件が異なっても、 $\lambda$  の値に特に大きな違いは認められない。しかし、ベース合金に元素を添加すると、 $\lambda$  が小さくなり、降伏応力への析出強化の寄与が大きくなると言える。

Table 4 0.2% proof stress  $\sigma_{0.2}$ , volume fraction  $f$ , radius  $r$ , number density  $N$  of  $\delta$  precipitates, inter-precipitates spacing  $\lambda$ , dislocation density  $\rho$  and grain thickness  $D$  for Cu-Ni-Si-Zr and Cu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg alloys with and without aging at 450°C for 5h after 40% cold-rolling and at 375 °C for 32h after 90% cold-rolling, ECAP and ARB.

Specimen	Processing method	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	$f$	$r$ (nm)	$N$ ( $\times 10^{22}/m^3$ )	$\lambda$ (nm)	$\rho$ ( $m^{-2}$ )	$D$ ( $\mu m$ )
Cu-Ni-Si-Zr	20% rolling + aging	510	0.010	3.5	1.4	30	$2.1 \times 10^{14}$	40
	90% rolling + aging	630	0.017	3.3	1.7	27	$3.0 \times 10^{14}$	5
	ECAP + aging	640	0.018	3.3	1.8	26	$1.5 \times 10^{15}$	0.4
	ARB + aging	640	0.017	3.3	1.7	27	$1.4 \times 10^{15}$	0.4
Cu-Ni-Si-Zr-Mn-Mg	20% rolling + aging	530	0.017	3.2	1.9	26	$2.3 \times 10^{14}$	40
	90% rolling + aging	670	0.018	3.0	2.4	24	$3.0 \times 10^{15}$	5
	ECAP + aging	670	0.018	3.0	2.4	24	$1.5 \times 10^{15}$	0.4
	ARB + aging	680	0.019	3.0	2.6	23	$1.6 \times 10^{15}$	0.4

Table 1, 2 に見られるように、2種類のベース合金および元素添加合金のいずれにおいても、加工と時効条件が異なっても、導電率はほぼ等しい。このことは、圧延材、ARB材、ECAP材の降伏応力への固溶強化の寄与は同一であることを示している。

いずれの合金においても、圧延率の増加に伴い降伏強度が増加するが、これは転位密度の増加と結晶粒微細化によると考えることができる。また、Cu-Ni-Be-Zr と Mg 添加合金

において、ARB, ECAP 加工材の強度は 90%圧延材より約 60MPa 程度高いのは、これらの試料における析出物間隔と転位密度がほぼ同じであるため、結晶粒微細化効果に起因すると言えよう。実際、純銅の降伏応力の結晶粒径依存性についてのデータから、結晶粒微細化に伴う降伏応力の増加分を約 50MPa と見積もることができ、上記の値とほぼ一致している。一方、Cu-Ni-Si-Zr と Mn-Mg 添加合金においては、ARB, ECAP 材、90%圧延材の耐力はほぼ等しく、これは、析出物間隔がこれらの試料でほぼ等しいため、結晶粒微細化による強度の増加分が、転位密度が低いことによる強度の差分と相殺された結果であると判断される。これは、結晶粒微細化に伴う降伏応力の増加分の約 50MPa が、降伏応力の転位密度依存性を表す Bailey-Hirsch の式から、転位密度差の降伏応力の寄与分として見積もられる値、約 60MPa とほぼ一致していることから支持される。

Cu-Ni-Be-Zr 合金においては ARB 加工に続いてのピーク時効により、引張強さ 810MPa、伸び 9%、導電率 58%IACS にも達する (Table 1)。一方、Cu-Ni-Si-Zr 合金においては、それぞれ 690MPa、10%、39%IACS であり (Table 2)、強度と導電率はともに劣る。この強度の違いは、転位密度、結晶粒径は両合金の間には差がないため、主として両合金の析出強化量の違いに由来すると判断される。 $\gamma''$ -NiBe と  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si 析出物の体積分率はほぼ等しい (Table 3 と 4) にもかかわらず、微細な円盤状  $\gamma''$ -NiBe 析出物が Cu 母相中により密に分散していることが、Cu-Ni-Be-Zr 合金の強度が高い主な原因と言えよう。

### (3) 塑性変形機構

溶体化処理後 0%、40%、90%圧延、ARB 加工に続いて時効を行った Cu-0.2Be-1.2Ni-0.17Zr 合金を用いて、ひずみ速度急変試験を行い塑性変形機構についても検討した。得られた結果は以下のように要約される。

①室温においてひずみ速度感受性指数  $m$  値は無圧延材で 0.005、40%圧延材、90%圧延材では若干上昇し 0.006、ARB 材で急激に上昇し 0.013であった。

②活性化体積の変形応力と温度依存性から、ARB 材において変形機構が変化していることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Monzen, R., Shimada, Y., Watanabe, C., Journal of Physics, (2010), in press, 査読あり

2. Monzen, R., Terazawa, T., Watanabe, C., *Journal of Physics*, (2010), in press, 査読あり
3. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一. 銅と銅合金, 49巻(2010), 掲載確定, 査読あり
4. Monzen, R., Hasegawa, T., Watanabe, C., *Philosophical Magazine*, 90(2010), 1347-1358, 査読あり
5. 下平圭太, 渡邊千尋, 門前亮一, 佐藤尚, 渡辺義見, 銅と銅合金, 48巻(2009), 135-139, 査読あり
6. 下平圭太, 渡邊千尋, 門前亮一, 銅と銅合金, 48巻(2009), 140-143, 査読あり

〔学会発表〕(計 17 件)

1. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be-Co 合金の曲げ加工性に及ぼす Mg 添加の影響(1), 平成 21 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2009 年 12 月 5 日, 長岡技術科学大学(新潟県)
2. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be-Co 合金の曲げ加工性に及ぼす Mg 添加の影響(2), 平成 21 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2009 年 12 月 5 日, 長岡技術科学大学(新潟県)
3. 赤井宏明, 北和久, 渡邊千尋, 門前亮一, 強ひずみ加工した Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の機械的特性, 平成 21 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2009 年 12 月 5 日, 長岡技術科学大学(新潟県)
4. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be-Co 系合金の曲げ加工性, 第 49 回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2009 年 11 月 12 日, 京都テルサ(京都府)
5. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be-Co 系合金の曲げ加工性, 2009 年 9 月 17 日, 日本金属学会秋季(第 145 回)大会, 京都大学吉田キャンパス(京都府)
6. 沙魚川智之, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-1.8wt%Be-0.2wt%Co 系合金の時効による変形, 日本金属学会秋季(第 145 回)大会, 2009 年 9 月 15 日, 京都大学吉田キャンパス(京都府)
7. Monzen, R., Shimada, Y., Watanabe, C., Mechanical properties of Cu-Ni-Be system alloys, 15th International Conference on the Strength of Materials, 2009.8.18, Technische Universität Dresden (Germany)
8. Monzen, R., Terazawa, T., Watanabe, C., Effect of an applied stress on discontinuous precipitation in a Cu-Ag alloy, 15th International Conference on the Strength of Materials, 2009.8.18, Technische Universität Dresden (Germany)
9. 沙魚川智之, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be 合金における不連続析出への外力効果(1), 平成 20 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北

陸信越支部連合講演会, 2008 年 12 月 6 日, 信州大学工学部(長野県)

10. 沙魚川智之, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be 合金における不連続析出への外力効果(2), 平成 20 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2008 年 12 月 6 日, 信州大学工学部(長野県)
11. 下平圭太, 田邊直輝, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の応力緩和特性, 平成 20 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2008 年 12 月 6 日, 信州大学工学部(長野県)
12. 細田圭純, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be-Co 系合金の曲げ加工性, 平成 20 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2008 年 12 月 6 日, 信州大学工学部(長野県)
13. 下平圭太, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の強度特性, 第 48 回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2008 年 11 月 22 日, 芝浦工業大学豊州キャンパス(東京都)
14. 下平圭太, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の応力緩和特性, 第 49 回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2008 年 11 月 22 日, 芝浦工業大学豊州キャンパス(東京都)
15. 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Be 合金中の第 2 相析出物の相変態過程, 日本金属学会秋季(第 144 回)大会, 2008 年 9 月 25 日, 熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)
16. 沙魚川智之, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Be 合金における不連続析出への外力効果, 日本金属学会秋季(第 144 回)大会, 2008 年 9 月 25 日, 熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)
17. 下平圭太, 上野伸也, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Si 及び Cu-Ni-Be 系合金の機械的特性, 平成 19 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会, 2007 年 12 月 1 日, 福井工業大学福井キャンパス(福井県)

〔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

### (2) 研究分担者

渡邊 千尋 (WATANABE CHIHIRO)  
金沢大学・機械工学系・准教授  
研究者番号: 60345600