

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420775

研究課題名(和文) 巨大ひずみ加工による結晶粒超微細化強化と析出強化の同時利用の実現

研究課題名(英文) Concurrently strengthened severely deformed metallic materials by ultra-fine grained and precipitation hardenings

研究代表者

渡邊 千尋 (WATANABE, Chihiro)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：60345600

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：各種析出強化型銅合金に、高圧ねじり(HPT)加工を施し、加工硬化量及び、時効硬化挙動に付いて系統的な調査を行った。HPT加工による到達最高硬さ、及び続く時効強化挙動に及ぼす加工温度の影響を明らかにした。さらに、HPT加工後の自然時効が、続く人工時効に及ぼす影響についても明らかにした。以上の結果は、巨大ひずみ加工による結晶粒超微細化と析出強化の重畳の実現へ新たな知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：The microstructure and aging behavior in Cu based age-hardenable alloys processed by high-pressure torsion (HPT) were systematically investigated. The effects of processing temperature on attainable maximum hardness by HPT and age-hardening behavior of the alloys after HPT were clearly explained. Moreover, the influence of natural aging on the artificial aging behavior of Cu-Be and Cu-T alloys systems were discussed. The obtained results in this study shed light on strengthening of the metallic materials by grain-refinement strengthening and precipitation hardening simultaneously.

研究分野：金属材料工学

キーワード：巨大ひずみ加工 高圧ねじり加工 析出強化型銅合金 結晶粒微細化

1. 研究開始当初の背景

金属材料の高強度化には、加工強化、固溶強化、析出強化、結晶粒微細化強化などの強化法を単独ではなく同時に多数利用することが効果的である。しかし、材料強化に効果的とされる析出強化と結晶粒微細化強化を同時に利用するのは難しいところがある。これは、通常の加工熱処理では、溶質原子を過飽和状態のまま結晶粒を微細化することが困難なこと、加えて、後述するように、結晶粒を微細に出来ても、その微細結晶粒内に析出相を均一微細に分散させることが難しいことによる。

近年、形状不変の巨大ひずみ加工を利用することで、金属の種類や初期組織によらず結晶粒をサブマイクロレベルに超微細化できることが示されている。巨大ひずみ加工法では、溶質の過飽和状態を保ったまま結晶粒を超微細化できるため、その後の熱処理によって析出強化を付与することが可能と期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、Cu 基析出硬化型モデル合金を用いて、巨大ひずみ加工による結晶粒微細化強化と、時効熱処理による析出強化を同時に実現するための原理原則の確立を目指す。

3. 研究の方法

供試材として、Cu 基析出強化型合金 (Cu-Be 系、Cu-Ti 系、Cu-Cr 系合金) を使用し、溶体化処理後、高圧ねじり (HPT) 加工を圧縮応力 5GPa のもとで回転速度 1rpm で最大 10 回転行った。この際、HPT 加工を室温と 150 °C で行い、プロセス温度と加工後の組織・硬さ、及び加工に続く時効時の析出強化挙動の関係について調査を行った。また、Cu-Be 系合金、及び Cu-Ti 系合金については、室温加工後に、自然時効を最長 1 ヶ月間行い、続く人工時効時の析出強化挙動へ与える影響についても調査を行った。組織観察には、主に透過型電顕頭微鏡 (TEM) を用いた。また、組織観察と併せて、比抵抗測定、X 線回折による転位密度測定、陽電子寿命分光測定を用いた空孔濃度測定も併せて行った。

4. 研究成果

4.1 巨大ひずみ加工プロセス温度の加工硬化量、析出硬化への影響

Cu-1.8mass%Be-0.2mass%Co 合金、Cu-3mass%Ti 合金、Cu-1mass%Cr 合金に、高圧ねじり (HPT) 加工を室温、及び 150 °C にて施し、加工硬化量と続く時効時の析出強化挙動の調査を行った。ここで用いた 3 合金系は析出物の形成機構が異なり、Cu-Be 系では fcc 母相に中間相 (GP ゾーン) が核形成し、Cu-Ti 系ではスピノーダル分解が生じ、Cu-Cr 系では fcc 母相に bcc-Cr が核形成する。

いずれの合金において、両温度での HPT 加工により結晶粒は超微細化し、加工温度に

依らず、それぞれ 70, 100, 200 nm となった。加工後の最大硬さは、Cu-Be 合金では、150 °C 材の方が、RT 材よりも飽和硬さが大きく、Cu-Ti 合金では、HPT 加工後の硬さは加工温度によらずほぼ同程度となった。一方、Cu-Cr 合金においては RT 材の方が 150 °C 材よりも飽和硬さは大きく、またどちらの加工温度でも相当ひずみによらずほぼ一定となった。各合金の HPT 加工による硬さの増加量 (ΔH_v) は Cu-Be 合金でおよそ 280、Cu-Ti 合金で 230、Cu-Cr 合金で 90 となった。Cu-Cr 合金の ΔH_v は純 Cu におけるそれ ($\Delta H_v = 80$) とほぼ同程度であった。一般に、固溶原子量が多くなるほど、加工中の転位の回復や再配列が抑制され、硬さが大きくなる事が知られている。ここで、各合金系の溶質原子固溶量を原子比率にて比較すると、12.5 at%Be, 4.0 at%Ti, 1.2 at%Cr となり HPT 加工による硬さの増加量とよく対応した。

一般に、塑性加工時の温度が高いほど、加工によって導入された格子欠陥の回復が生じるため、加工による強度の増加量は小さくなる事が知られている。今回用いた 3 合金系において、Cu-Cr 合金だけが 150 °C 材の加工後の硬さが RT 材よりも小さい。他方、Cu-Ti 合金では両加工温度において明瞭な差は生じず、さらに Cu-Be 合金では 150 °C 材の方が硬さの増加量が大きくなった。Cu-Be 系合金は導電バネ材として実用化されており、工業的には各種熱処理、冷間圧延後、最後に低温焼鈍が施される。この低温焼鈍によって Be 原子による転位のコトレル固着が生じ、ばね特性が向上することが知られている。本実験の Cu-Be 合金においても 150 °C で HPT 加工することによってコトレル固着が生じ、RT 材よりも硬さが増加したと予測される。実際に、RT 材へ 150 °C にて 10 min の焼鈍を施したところ、150 °C 材の硬さとほぼ同等となった。

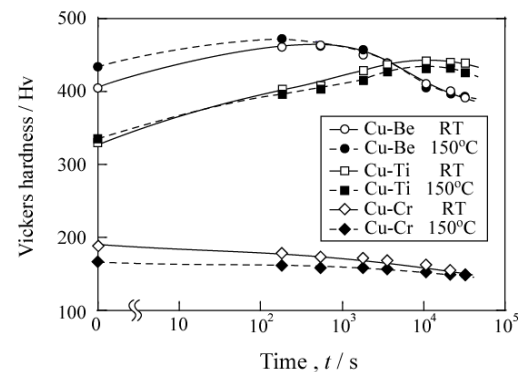


Fig. 1 Change in Vickers hardness of Cu-Be, Cu-Ti and Cu-Cr alloys processed by HPT at RT or 150 °C during aging at 320, 350 and 350 °C, respectively.

Fig. 1 に、Cu-Be 合金、Cu-Ti 合金、Cu-Cr 合金を HPT 加工後、それぞれ 320 °C、350 °C、350 °C で時効した際の各合金の試料中心から 3 mm (相当ひずみ $\epsilon_{equiv} = 11$) の位置における硬さ変化を示す。Cu-Be 合金では、150 °C

材の方が RT 材よりも加工後の硬さが大きく、ピーク硬さもやや大きくなった。その後時効が進むにつれ、RT 材との硬さの差はほとんどなくなった。また Cu-Ti 合金では、加工後の硬さはほぼ同程度だが、ピーク硬さは RT 材の方が若干大きくなった。Cu-Cr 合金では、加工後の硬さは RT 材の方が大きいが、時効初期の硬さの低下率も RT 材の方が大きく、時効が進むにつれ 150 °C 材とほぼ同程度となった。

Cu-Ti 合金はスピノーダル分解、Cu-Be 合金は中間相を形成、Cu-Cr 合金は安定相を形成し、析出相の形成難易は定性的にこの順に容易といえる。各合金の時効における硬さの増加量は、Cu-Ti 合金($\Delta H_v = 100$)、Cu-Be 合金($\Delta H_v = 50$)、Cu-Cr 合金(時効硬化しない)の順に大きくなり、析出相の形成難易とよく対応した。

4.2 巨大ひずみ加工後の自然時効の人工時効時の析出硬化挙動への影響

4.1 節で、HPT 加工後の大きな時効硬化を示した Cu-Be-Co 合金及び Cu-Ti 合金に HPT 加工を施した後、自然時効を 0 秒、1 週間、1 ヶ月の時間行い、自然時効中の電気伝導度、転位密度、及び空孔濃度の変化を調べ、続く人工時効時の析出挙動への自然時効のおよぼす影響について検討を行った。今後、自然時効時間に応じて、それぞれの試料を 0s, 1w, 1m 材と表記する。

Fig. 2 に Cu-Be 合金の自然時効中の比抵抗と硬さの変化を示す。自然時効時間の増加に伴い比抵抗が減少した。一方で、硬さにはほとんど変化が見られなかった。Fig. 2 に Cu-Ti 合金の自然時効中の比抵抗と硬さの変化を示す。Cu-Ti 合金においても Cu-Be 合金と同様に、自然時効中の比抵抗は減少し、硬さに変化は生じなかった。

X 線回折による転位密度測定を行った。Cu-Be 合金の 0s 材では、 $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{15} / \text{m}^2$ であり、1w 材、1m 材ではそれぞれ、 $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{15} / \text{m}^2$ 、 $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{15} / \text{m}^2$ と見積もられ、自然時効中に殆ど変化が生じない事が確認された。Cu-Ti 合金においても自然時効時間に関わらず、 $(3.6 \pm 0.1) \times 10^{15} / \text{m}^2$ 程度となり、Cu-Be 合金と同様に転位密度は変化しなかった。さらに、両合金ともに、自然時効による結晶粒径の変化は認められなかった。従って、自然時効中に生じる比抵抗変化は、空孔濃度減少の寄与が大部分を占めると判断された。

そこで、陽電子寿命消滅測定を用いて、自然時効に伴う空孔濃度変化を調査した。その結果、Cu-Be 合金は 1 ヶ月の自然時効により、空孔濃度は $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ から $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ へと減少した。同様に Cu-Ti 合金も 1 ヶ月の自然時効により $(5.0 \pm 0.7) \times 10^{-4}$ から $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ へと減少した。この空孔濃度現象による比抵抗変化 $\Delta \rho$ は、それぞれ 64, 382 $\mu\Omega\text{m}$ と見積もられた。

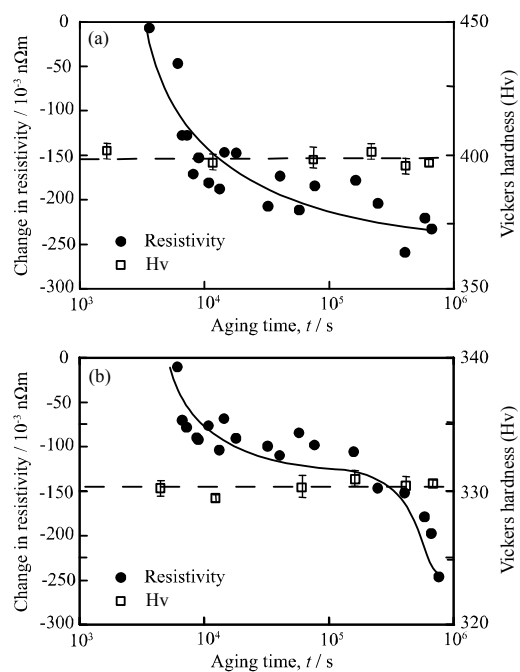


Fig. 2 Change in the Vickers microhardness and resistivity of (a) Cu-Be and (b) Cu-Ti specimen processed by HPT during natural aging at 293 K.

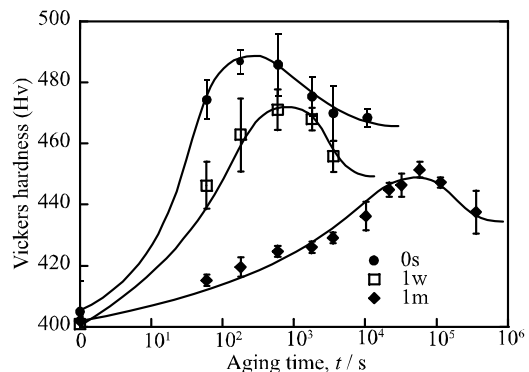


Fig. 3 Age hardening curves of Cu-Be specimens artificially aged at 593 K after HPT processing and then natural aging for 0 s (0s), 1 week (0.61 Ms; 1w) or 1 month (2.59 Ms; 1m).

Fig. 3 に Cu-Be 合金を HPT 加工後に、種々の時間自然時効を施した後、人工時効した際の時効硬化曲線を示す。自然時効時間の増加とともに、ピーク硬さが減少し、ピーク時効までの時間が長時間側にシフトした。Cu-Be 合金にピーク時効を施したいずれの試料において、平均直径約 4 nm の板状 G.P.ゾーンが高密度に析出していることが確認された。この G.P.ゾーンによって析出強化が生じたといえる。G.P.ゾーンによる析出強化は、析出物のせん断機構によって支配されることが知られている。析出物のせん断機構が働く際には析出強化量 $\Delta \sigma$ は、析出物サイズ r と体積分率 f を用いて、以下のように表される。

$$\Delta \sigma \propto (f \cdot r)^{1/2}$$

いずれの試料においても、ピーク時効時の G.P.ゾーンのサイズにほとんど差は認められな

かった。従って、自然時効時間による、続く人工時効時の析出強化量の違いは G.P.ゾーンの体積分率の差によって生じたと言える。そこで、時効による Cu 母相の格子定数変化より、各試料のピーク時効時の G.P.ゾーンの体積分率を見積もった。その結果、ピーク時効をおこなった 0s 材, 1w 材, 1m 材のそれぞれで、 $f \approx 0.152, 0.134, 0.108$ となった。このことは、自然時効中に空孔濃度が減少し、G.P.ゾーンの核形成頻度が低下したことによると理解された。

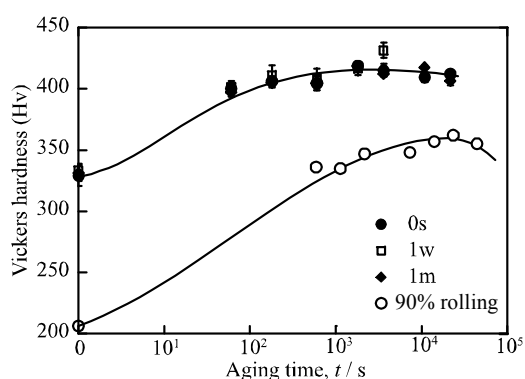


Fig. 4 Age hardening curves of Cu-Ti specimens artificially aged at 623 K after HPT processing and then natural aging for 0 s (0s), 1 week (0.61 Ms; 1w) or 1 month (2.59 Ms; 1m).

Fig. 4 に Cu-Ti 合金を HPT 加工後に、種々の時間自然時効を施した後、人工時効した際の時効硬化曲線を示す。また、参考のために、溶体化処理後、90%冷間圧延を施し、時効を施した試料の時効硬化曲線を併せて示す。自然時効時間によってピーク硬さの変化はなく、ピーク硬さに至るまでの時効時間も変化がないことが分かる。また、時効前の加工度の違い(HPT 加工, 圧延)によっても、初期硬さに差はあるものの、ピーク時効に至る時間は変化せず、時効硬化量 ΔH_v も大きく変化しないことが分かる。ピーク時効後の組織観察より、いずれの試料においても、 β' -Cu₄Ti 相が均一微細に析出していることが確認された。本研究で用いた、Cu-Ti 合金の組成においては、スピノーダル分解を経て、 β' 析出物が形成することが知られている。スピノーダル分解では、析出物の核形成が必要ないため、自然時効による空孔濃度の減少によって、析出挙動が変化しなかったと結論された。

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 7 件)

[1] C. Watanabe, M. Hibino, R. Monzen, S. Ii, K. Tsuchiya, Effects of natural aging on age-hardening behavior of Cu-Be-Co and Cu-Ti alloys processed by high-pressure torsion, *Materials Transactions*, **57** (2016), in press. (査読有)

[2] 日比野将和, 渡邊千尋, 門前亮一, 戸高義一, 佐藤 涉, 銅基析出強化型合金の強ひずみ加工後の析出挙動に及ぼす自然時効の影響, 銅と銅合金, **55** (2016), 印刷中. (査読有)

[3] 日比野将和, 渡邊千尋, 門前亮一, 井誠一郎, 土谷浩一, 析出強化型 Cu 合金の強ひずみ加工後の析出挙動におよぼす自然時効の影響, 銅と銅合金, **54** (2015) 32-36. (査読有)

[4] 小澤 敦, 渡邊千尋, 門前亮一, 村松尚国, Cu-21mass%Ni-5.5mass%Sn 合金の強度への加工熱処理の影響, 日本金属学会誌, **78** (2014) 344-349. (査読有)

[5] 井澤幸太郎, 小澤 敦, 北 和久, 渡邊千尋, 門前亮一, Cu-Ni-Co-Si 合金の強度と組織におよぼす Co の影響, 材料, **63** (2014), 401-408. (査読有)

[6] 大西朗嗣, 渡邊千尋, 門前亮一, 井誠一郎, 土谷浩一, HPT 加工を施した Cu-Be 合金の時効挙動と組織, 銅と銅合金, **53** (2014) 11-15. (査読有)

[7] C. Watanabe, R. Monzen, S. Ii, K. Tsuchiya, Microstructure and aging behavior of Cu-Be alloy processed by high-pressure torsion, *Materials Science Forum*, **783-786** (2014) 2707-2712.

[学会発表](計 5 件)

[1] 日比野将和, 渡邊千尋, 門前亮一, 戸高義一, 銅基析出強化型合金の巨大ひずみ加工後の析出挙動に及ぼす自然時効の影響, 日本銅学会第 55 回講演大会, 大阪大学, 大阪府吹田市, 2015 年 11 月 02 ~ 03 日.

[2] C. Watanabe, R. Monzen, S. Ii, K. Tsuchiya, Two-step age-hardening behavior of Cu-Be and Cu-Ti alloys processed by high-pressure torsion, International Conference of Solid-Solid Transformation in Inorganic Materials 2015, Whistler (Canada), 2015.6.28~7.3.

[3] 日比野将和, 渡邊千尋, 門前亮一, 井誠一郎, 土谷浩一, 析出硬化型 Cu 合金の強ひずみ加工後の析出挙動におよぼす自然時効の影響, 日本銅学会第 54 回講演大会, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2014 年 11 月 08 日 ~ 09 日.

[4] C. Watanabe, R. Monzen, S. Ii, K. Tsuchiya, Microstructure and aging behavior of Cu-Be alloy processed by high-pressure torsion, 8th International Conference of Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Las Vegas (USA), 2013.12.02~06.

[5] 大西朗嗣, 渡邊千尋, 門前亮一, 井誠一郎, 土谷浩一, HPT 加工を施した Cu-Be 合金の時効挙動と組織, 日本銅学会第 53 回講演大会, 関西大学, 大阪府吹田市, 2013 年 11 月 16 ~ 17 日

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

渡邊 千尋 (WATANABE, Chihiro)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：25420775

(2)研究分担者

なし