

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18259

研究課題名(和文) 面心立方晶固溶体バルクナノメタルの強化機構とそれに及ぼす積層欠陥エネルギーの影響

研究課題名(英文) Effects of Stacking Fault Energy on Strengthening Mechanisms in Bulk Nanostructured Solid-Solution Alloys with FCC Structure

研究代表者

國峯 崇裕 (KUNIMINE, Takahiro)

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：90612705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではZn, Si, Ni等の様々な固溶原子を固溶限近傍までCuに添加し、巨大ひずみ加工を行った際の力学的性質と組織の変化を、固溶原子濃度や価電子濃度、そして積層欠陥エネルギー(SFE)等の因子に着目しながら系統的に調査した。ナノ組織Cu-Zn, Cu-Si合金の場合、強度の上昇は主としてSFEによって支配されることが明らかになった。一方、固溶原子の添加によってSFEの変化が生じないナノ組織Cu-Ni合金における強化は、転位のピン止め効果による巨大ひずみ加工中の回復の抑制に起因するものであると結論付けられた。

研究成果の概要(英文)：As an attempt to reveal the role of solid-solution atoms on deformation of Cu during the severe plastic deformation (SPD) process, effects of Zn, Si and Ni additions on mechanical properties and microstructure of Cu after the SPD process were systematically investigated up to the solid-solution limits of these atoms. Experimental results were considered in terms of concentration of solid-solution atoms, electron-atom ratio and the stacking fault energy (SFE). In the case of the nanostructured Cu-Zn and Cu-Si alloys, the increase of hardness correlated to the decrease of SFE as a function of electron-atom ratio. Decreased SFE by Zn and Si additions caused the enhanced strain-hardening during the SPD process. This led to the strengthening of the nanostructured alloys. On the other hand, hardening of nanostructured Cu-Ni alloy should be not related to the change of SFE. This hardening would be caused by dislocation pinning effect followed by suppression of recovery during the SPD process.

研究分野：材料科学, 材料工学, 金属物理学

キーワード：バルクナノメタル 超微細結晶粒 加工組織 積層欠陥エネルギー 面心立方晶 固溶体合金 銅合金
高強度化

1. 研究開始当初の背景

Cu の結晶粒を極限まで微細化することによって得られる強度の上限は、およそ 10 nm の平均結晶粒径のときで 1000 MPa 程度である¹。この様な試料は電析法などで作製されており、薄くて比較的小さい試料が供試材として用いられている。一方、巨大ひずみ加工 (Severe Plastic Deformation: SPD) はバルクの試料が得られる結晶粒微細化方法の一つであるが、この方法は巨大なひずみを材料に与えることにより加工組織を超微細結晶粒組織へと発達させていくプロセスである。そのため超微細結晶粒組織がある程度まで形成されると巨大ひずみ加工時に動的回復または動的再結晶が起こるようになり、結晶粒はそれ以下には微細化されなくなる。SPD によって得られる Cu の平均結晶粒径は 200-400 nm 程度であり、その強度は 450 MPa 程度である²。

SPD によってさらに微細な結晶粒組織を得るためには Cu に固溶原子の添加²や析出粒子の分散等が有効であり、これらの固溶原子や析出粒子によって SPD 加工時の動的回復や動的再結晶は抑制される。したがって SPD 加工後の組織はさらに微細化し、さらなる強度の向上が得られる。また多くの種々の固溶原子の場合、これらを Cu に添加すると積層欠陥エネルギー (Stacking Fault Energy: SFE) が下がり、らせん転位の交差すべりがより困難になるために動的回復が抑制される。ゆえに固溶原子の添加は、SPD 加工後の組織をさらに微細化するためにはこの観点からも有効である。しかしながらこれら固溶原子や析出粒子の SPD 加工後の組織や強度への影響を系統的に調べた研究は少なく、特に固溶原子を系統的に固溶限まで添加したときに、どの程度まで組織は微細化し、強度は向上するのかは明らかではなかった。

2. 研究の目的

(1) Zn, Si, Ni 等の様々な固溶原子を固溶限近傍まで Cu に添加し、SPD 加工を行った際の力学的性質と組織の変化を、固溶原子濃度や価電子濃度、そして SFE 等の因子に着目しながら系統的に調査する。

(2) 種々の元素を添加した Cu 固溶体合金の SPD 加工材の強化機構を明らかにし、それらを統一的に理解することを試み、高強度材料を創出するための新たな材料設計指針を示す。

3. 研究の方法

(1) 供試材として種々の組成の Cu-Zn 固溶体合金 (最大 29.4at.%Zn, $e/a = 1.29$), Cu-Si 固溶体合金 (最大 9.0at.%Si, $e/a = 1.27$), 全率固溶体合金である Cu-Ni 合金を用いた。それらの組成を表 1 に示す。ここで Si (典型元素) の価電子数は 4, Zn (典型元素) の価電子数は 2 であり、遷移金属である Ni の価

電子濃度については、 $e/a = 1.16$ を用いた³。また Cu, Zn, Si, Ni の原子半径はそれぞれ 128, 137, 118, 125 pm である⁴。これらの合金を十分に熱処理し、X 線回折により固溶体合金であることを確認した。これらの種々の合金をワイヤ放電加工機で直径 10 mm, 厚さ 0.8 mm の円盤形状に加工した後、6 GPa, 0.2 rpm, 室温の条件で SPD 加工法の一つである高圧ねじり (High Pressure Torsion: HPT) 加工を種々の回転数 (最大 10 回転:10R) まで行った。

表 1 本研究で供試材とした種々の Cu 固溶体合金の組成。

	Cu-Zn			Cu-Si			
	C_w (wt.%)	10	20	30	0.18	0.73	2.04
C_a (at.%)	9.7	19.5	29.4	0.4	1.6	4.5	9.0
e/a	1.10	1.20	1.29	1.01	1.05	1.14	1.27

	Cu-Ni				
C_w (wt.%)	10	30	60	80	100
C_a (at.%)	10.7	31.7	61.9	81.4	100.0
e/a	1.02	1.05	1.10	1.13	1.16

(2) 作製した試料に対してピッカーズ微小硬さ試験, 引張試験を行い, 試料の力学的性質を評価した。

(3) HPT 加工材の断面を JEOL 社製電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM) JSM-7100F を用いて反射電子 (Backscattered Electron: BSE) 像を撮影し, 切片法により結晶粒径を測定した。また X 線回折で得た回折ピーク角度と半値幅から Williamson-Hall 法を用いて転位密度を求めた。

4. 研究成果

(1) HPT 加工された Cu の硬度への固溶添加 Zn, Si, Ni の影響

図 1 に種々の HPT 回転数における Cu の硬度への Zn 濃度の影響を示す。硬度の測定位置は円盤試料中心から 2.5 mm の位置である。Zn の Cu への固溶限はおよそ 30at.% である。Zn 添加によって HPT 加工材の硬度は従来の固溶強化量を大きく超えて顕著に高くなっていくが、19.5at.% 程度で硬度はおおむね飽和し、29.4at.% において 250 HV となった。同様に図 2 に種々の HPT 回転数における Cu の硬度への Si 濃度の影響を示す。Si の Cu への固溶限はおよそ 9at.% である。X 線回折の結果、Cu-9.0at.%Si の試料においては析出物も確認されたが、参考のためにそれらの組成の試料の硬度もプロットしてある。Zn と同様に Si 添加によって HPT 加工材の硬度は従来の固溶強化量を大きく超えて顕著に高くなっていくが、4.5at.% で硬度は 275 HV 程度で飽和し、それ以上の硬度の向上は得られなかった。析出物が確認された 9.0at.%Si においては、HPT 加工後に硬度が 4.5at.% の硬度よりも若干低くなることが確認された。

図3に種々のHPT回転数におけるCuの硬度へのNi濃度の影響を示す。Cu-Ni合金は全率固溶体合金である。粗大結晶粒材においては60at.%Ni程度で最高硬度を示すことが報告されている。これはNiの方がCuよりも硬度が高いため、NiにCuを固溶させた固溶体合金の方が、CuにNiを固溶させた固溶体合金より硬度が高くなるためである。HPT加工材において、Ni添加によって硬度は従来の固溶強化量を大きく超えて顕著に高くなり、81.4at.%で硬度は最大値360HVを示した。

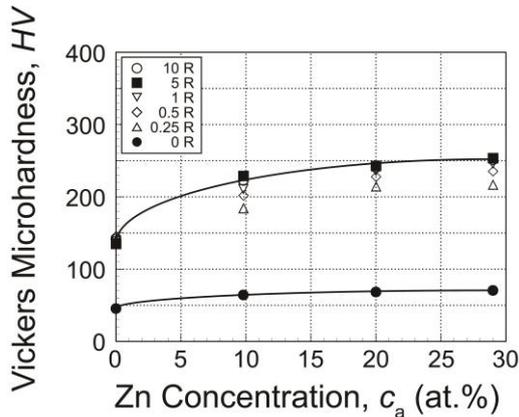


図1 種々のHPT回転数におけるCuの硬度への添加Zn濃度の影響。

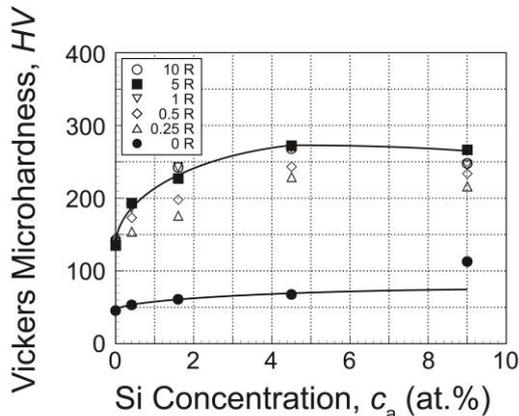


図2 種々のHPT回転数におけるCuの硬度への添加Si濃度の影響。

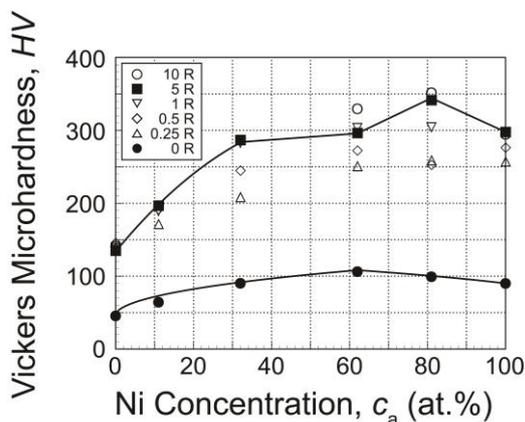


図3 種々のHPT回転数におけるCuの硬度への添加Ni濃度の影響。

(2) HPT加工されたCuの超微細結晶粒組織への固溶添加Zn, Si, Niの影響

表2にCu, 種々の組成のCu-Zn合金, Cu-Si合金, Cu-Ni合金のHPT 5R材の平均結晶粒径 d を示した。Cu-Zn合金, Cu-Si合金ともに固溶添加原子の増加に伴い平均結晶粒径は減少した。また固溶限近傍での平均結晶粒径はCu-Zn合金が75nmであり, Cu-Si合金の方が最小平均結晶粒径が若干小さい。Cu-9.0at.%Si合金の平均結晶粒径は95nmであり, Cu-4.5at.%Si合金のそれより大きい。これは前述のように0R材が析出物を有していたためである。これらの平均結晶粒径の結果は, 前節における硬度の結果とよく一致している。Cu-Ni合金に関して, 31.7at.%Niまでは固溶添加原子の増加に伴い平均結晶粒径は単調に減少したが, それ以上では増大傾向にあることが確認された。また転位密度に関しては, どのCu固溶体合金においても固溶添加原子の増加に伴い転位密度は上昇した。

表2. 種々のCu固溶体合金にHPT加工を5回転施した試料の平均結晶粒径。

	Cu	Cu-Zn			Cu-Si			
c_a (at.%)		9.7	19.5	29.4	0.4	1.6	4.5	9.0
d (nm)	175	105	90	75	140	110	60	95

	Cu-Ni				
c_a (at.%)	10.7	31.7	61.9	81.4	100.0
d (nm)	95	80	110	110	150

(3) HPT加工されたCuの硬度への固溶添加Zn, Si, Niの影響とそれらの比較

図4にHPT加工を5回転施したCu-Zn合金, Cu-Si合金, Cu-Ni合金における硬度と価電子濃度の関係を示す。またCu-Zn合金, Cu-Si合金, Cu-Ni合金におけるSFEの価電子濃度との関係も示す^{5,6}。Cu-Zn合金とCu-Si合金のSFEの値は参考文献5より, またCu-Ni合金については参考文献6から引用しており, SFEの測定方法等が異なるためCuの値に差異が見られる。ここで強調したいのは, Cu-Zn合金とCu-Si合金のSFEは価電子濃度の上昇に伴い単調に減少し, Cu-Ni合金のそれは価電子濃度の上昇に伴い概ね上昇傾向にあるということである。Cu-Zn合金とCu-Si合金について, 硬度の上昇とその飽和に関してSFEの減少, さらには平均結晶粒径の減少の傾向と強い相関を見ることができる。一般にCuに原子価のより高い典型元素を加えるとSFEもより低下することから⁶, Cu-Si合金の硬度の飽和値はCu-Zn合金のそれよりも高い。価電子数4のGeや価電子数3のAlをCuに添加したときの測定結果を見てもこれらの傾向によく従っているようである^{7,8}。従って価電子数の大きいものほど結晶粒径は微細化し, より大きな強化が得られる傾向にある。またCuと固溶添加原子の原子半径の差のミスマットの観点からもSiの方がZnよりも

大きく、ミスフィットの大きい固溶原子を添加した合金ほど SPD 加工後の組織も微細化し、強度も高くなる傾向にある。また固溶添加原子濃度の観点から言えば、ミスフィットの大きい固溶原子を添加した合金ほど少量の添加で SPD 加工後の強度を大きく向上させることができると言える。

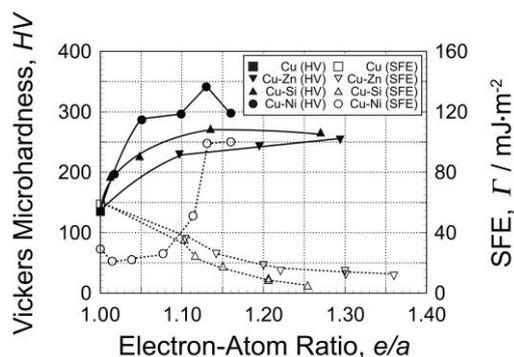


図4 HPTを5回転施したCu-Zn合金, Cu-Si合金, Cu-Ni合金における硬度と価電子濃度, および積層欠陥エネルギー (SFE) ^{5, 6} との関係. Cu-Zn合金とCu-Si合金のSFEの値は参考文献5より, またCu-Ni合金については参考文献6から引用した。

一方、遷移元素であるNiを添加したCu-Ni合金に関しては30at.%Ni程度までSFEは概ね一定であるにも関わらず、硬さの上昇が同様に得られている。またNiのミスフィットはZnやSiに比べて小さい。Cu-Ni合金のSPD加工後の強度の向上は、Ni固溶原子による転位のピン止め効果によって動的回復や動的再結晶を抑制し、Cuの回復温度や再結晶温度を上昇させているために、より大きなひずみを材料に与えることが可能になっているのだと考えられる。等時焼鈍によって得られたCu-31.7at.%NiのHPT 5R材の再結晶温度は723 Kであった。Zn等の固溶原子の添加によってCuの回復温度や再結晶温度は上昇するので、Cu-Zn合金等でも同様に固溶原子による転位のピン止め効果はあるはずであるが、図4の結果からSPD加工後の組織や強度にはSFEの効果の方が支配的に働いていると言えよう。また前述のように、粗大結晶粒材(OR)においては61.9at.%Niで最高硬度を示すが、5R材では81.4at.%Niにおいて最高硬度を示した。Ni側から見ればCuの添加によりSFEは概ね単調に減少するので組織も微細化する。NiはCuより硬度は高く、さらにSPD加工によってその硬度の差はさらに大きくなることから、SPD加工後の最高硬度の組成は高濃度Ni側にシフトしたと考えられる。

<引用文献>

- ① K. Lu, L. Lu, S. Suresh, Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale, SCIENCE, 324巻, 2009, 349-352.

- ② T. Kunimine, T. Fujii, S. Onaka, N. Tsuji, M. Kato, Effects of Si addition on mechanical properties of copper severely deformed by accumulative roll-bonding, J. Mater. Sci., 46巻, 2011, 4290-4295.
- ③ U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, E. S. Zijlstra, Electrons per atom ratio determination and Hume-Rothery electron concentration rule for p-based polar compounds studied by FLAPW-fourier calculations, Inorg. Chem., 54巻, 2015, 930-946.
- ④ P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, Shriver & Atkins Inorganic Chemistry Fourth Edition, Oxford University Press, 2006, 3-34.
- ⑤ P.C.J. Gallagher, The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy, Metall. Trans., 1巻, 1970, 2429-2461.
- ⑥ 鈴木秀次, 転位論入門, アグネ, 1967, 140-212.
- ⑦ Y.L. Gong, C.E. Wen, Y.C. Li, X.X. Wu, L.P. Cheng, X.C. Han, X.K. Zhu, Simultaneously enhanced strength and ductility of Cu- χ Ge alloys through manipulating the stacking fault energy (SFE), Mater. Sci. Eng. A, 569巻, 2013, 144-149.
- ⑧ K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J.M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Influence of dislocation-solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion, Acta Mater., 69巻, 2014, 68-77.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 國峯 崇裕, 渡邊 美波, 巨大ひずみ加工で作製された超微細結晶粒Cu-Zn, Cu-Si, Cu-Ni固溶体合金の硬度とそれらの比較, 銅と銅合金, 査読有, 57巻, 2018, (掲載決定)

[学会発表] (計11件)

- ① 國峯崇裕, 辻川航世, 渡邊千尋, 門前亮一, “CoCuNi固溶体合金を用いた高応力域における活性化体積の応力等価性についての検討”, 日本金属学会 2018年(第

162回) 春期講演大会, 習志野, 2018年3月

- ② T. Kunimine, K. Tsujikawa, C. Watanabe, R. Monzen, “Flow Stress and Activation Volume of FCC Metals and Low to Medium Entropy Alloys”, 2018 TMS Annual Meeting & Exhibition, Phoenix, Arizona, USA. (March, 2018)
- ③ M. Watanabe, T. Kunimine, “Effects of Stacking Fault Energy on Mechanical Properties and Microstructures of Nanostructured Cu-Si Solid-Solution Alloys Processed by High Pressure Torsion”, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials/11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2018/IC-PLANTS2018), Nagoya, Aichi, Japan. (March, 2018)
- ④ 國峯崇裕, 辻川航世, “CoCuNi 固溶体合金の変形の活性化体積と応力等価性について”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 29 年度支部連合講演会, 福井, 2017 年 12 月
- ⑤ 渡邊美波, 國峯崇裕, “巨大ひずみ加工された種々の銅固溶体合金の力学的性質とそれに及ぼす積層欠陥エネルギーの影響”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 29 年度支部連合講演会, 福井, 2017 年 12 月
- ⑥ 國峯崇裕, 渡邊美波, “巨大ひずみ加工された Cu-Ni, Cu-Si, Cu-Zn 固溶体合金の機械的性質とそれらの比較”, 日本銅学会 第 57 回講演大会, 富山, 2017 年 11 月
- ⑦ T. Kunimine, “Strengthening Mechanisms in Nanostructured Copper Solid-Solution Alloys”, EMN Summit 2017, Chengdu, China. (October, 2017)
- ⑧ 國峯崇裕, 辻川航世, 渡邊千尋, 門前亮一, “低および中エントロピーFCC 固溶体合金の塑性変形と転位の熱活性化過程”, 高温変形の組織ダイナミクス研究会「平成 29 年度 夏の学校」, 蒲郡, 2017 年 9 月
- ⑨ 辻川航世, 國峯崇裕, 渡邊千尋, 門前亮一, “低および中エントロピーFCC 固溶体合金の変形応力と活性化体積”, 日本金属学会 2017 年(第 161 回)秋期講演大会, 札幌, 2017 年 9 月

⑩ 國峯崇裕, 安岡佑樹, 辻伸泰, “超微細結晶粒 Cu-Ni 合金の変形応力のひずみ速度依存性”, 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 28 年度支部連合講演会, 金沢, 2016 年 12 月

⑪ T. Kunimine, Y. Yasuoka, N. Tsuji, “Effects of Ni Addition on Deformation Behavior of Nanostructured Copper Severely Deformed by High Pressure Torsion”, The 9th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-9), Kyoto, Japan. (August, 2016)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

國峯 崇裕 (KUNIMINE, Takahiro)
金沢大学・理工研究域・助教
研究者番号: 9 0 6 1 2 7 0 5