

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02461

研究課題名(和文)ヘテロナノ組織を活用した"超"高強度電子機器用銅合金の創製

研究課題名(英文) Research and development of "ultra" high-strength Copper alloys for electronic devices utilizing heterogeneous-nano structure

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：単純冷間圧延によって、ナノメートルオーダーの変形双晶、低角ラメラ、せん断帯から構成されるヘテロナノ組織を析出強化型・固溶強化型銅合金に導入することによって、結晶粒の超微細化と超高強度化を電子機器用銅合金にとって最も重要な導電率を低下させることなく達成する事を目指した。析出強化型合金においては、加工熱処理プロセスの最適化によって、導電率を損なうことなく、市販合金の約1.5倍の強度を達成した。固溶強化型合金では、微量合金元素の添加と圧延プロセスの改善によって、通常の2倍の強度を達成した。以上のような成果を通して、ヘテロナノ組織を活用した超高強度銅合金の設計指針を提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の電子機器の小型化によって、それらに使用される銅合金には、高強度と高導電性という相反する特性を極めて高いバランスで達成する事が要求されている。しかし、既存の強化機構(析出強化、固溶強化、加工強化、結晶粒微細化強化)とその組み合わせでは、既に要求特性に応えることが難しくなっている。本研究では、申請者らが新たに見いだしたヘテロナノ組織を銅合金に導入することで、これまでの常識を越える特性を有する銅合金の創成に成功した。これは、現状限界に達していた銅合金の性能向上へのブレークスルーとなり得る。また、ヘテロナノ組織は極めて平易な加工法によって導入可能なため、早期の社会実装も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous nano (HN) structure consisting of nanometer-ordered deformation twin domains, low-angle lamellae, and shear bands was introduced into precipitation- and solution-strengthening Cu alloys by simple and heavy cold rolling to achieve an ultra-fine-grained structure and ultra-high strength without deteriorating electrical conductivity, which is the most important property of Cu alloys for electronic devices. For precipitation-strengthening alloys, a strength approximately 1.5 times higher than that of commercial alloys was achieved without compromising the conductivity by optimizing the thermomechanical treatment process. In the case of solution-strengthening alloys, the addition of trace alloying elements and improvements in the rolling process have resulted in strengths nearly twice that of conventional alloys. Based on the obtained results, a design guideline for ultra-high-strength Cu alloys utilizing the HN structure was proposed.

研究分野：金属材料

キーワード：銅合金 ヘテロナノ組織 変形双晶 単純強圧延

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

銅合金は力学特性に加えて、優れた熱伝導性や電気伝導性が要求される「機能材料」としての側面を持つ。そのため、銅及び銅合金は、「強度」と「導電性」を主特性としてエレクトロニクス機器や自動車等の多くの電気電子用材料として使用されている。現在、Internet of Things や自動車の電動化・自動運転化等に代表されるように、各種電子機器の超小型化が進んでいる。これらの機器に使用される銅合金には、超小型化に耐えうる超高強度化が求められている。しかし、既存の強化方法（析出強化、固溶強化、加工強化、結晶粒微細化強化）による特性改善は、既に頭打ちとなっており、革新的なブレークスルーが必要とされている。

2. 研究の目的

従来の金属の強化機構（固溶硬化、析出硬化、結晶粒微細化強化）とは異なる全く新しい強化機構である“ヘテロナノ（HN）組織”を活用し、従来の強化機構と組み合わせる事で、強度と導電性を高いレベルで両立可能な次世代“超”高強度銅合金を創製し、さらにその合金設計指針の確立を目的とする。HN 組織とは、申請者らが新たに見いだした、変形双晶やせん断帯等のナノオーダーの変形誘起組織により構成される組織であり、高強度、高延性、耐熱性等の優れた特性をもたらす。

3. 研究の方法

本研究の体制を図1に示す。研究代表者の渡邊と研究分担者の三浦は、材料強度学・材料組織学をバックボーンとする金属材料学が専門であり、もう一名の研究分担者、青柳の専門はマルチスケール結晶塑性解析を中心とした計算力学である。

各種プロセスで作製された HN 銅合金の熱処理とそれに伴う機械的・電気的特性の評価を行う。併せて、冶金学的・組織学的パラメータを定量化する。得られた知見を基に、最適加工プロセスの確立を図る。さらに、実験的データに基づき、HN 組織に対する力学モデルの構築・変形シミュレーションを行う。これらを通して、HN 組織中の組織パラメータと各種特性の関連性の解明を目指す。最終的には、次世代技術を支える銅合金設計指針の構築を目指す。

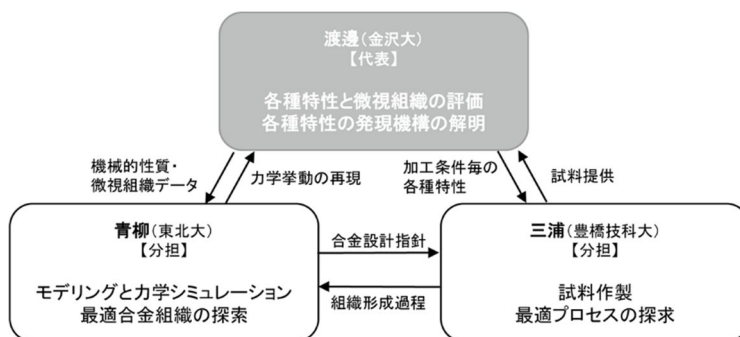


図4 本研究課題の研究体制と分担テーマ間の関係。

4. 研究成果

析出強化型銅合金として Cu-Ni-Si 系（コルソン）合金、固溶強化型銅合金として Cu-Zn 系合金を用いて、ヘテロナノ組織導入による特性向上を試みた。

コルソン合金に溶体化処理を施した後、90%までの冷間圧延を施した。その結果、図2に示すように、ナノメートルオーダーの目玉状変形双晶ドメイン、せん断帯、ラメラ状結晶粒からなる、HN 組織が得られた。ヘテロナノ組織材料の強度は、変形双晶ドメインの体積分率の増加と共に増加する事が知られている。コルソン合金中の双晶ドメインの体積分率は約7%程度であり、研究が先行しているオーステナイト系ステンレス鋼のそれ（15～50%）と低い。双晶ドメインは、圧延初期に粗大結晶粒中に導入される変形双晶を基に形成する。そこで、圧延初期の変形双晶導入量を増加することを目的として、圧延前に予備時効を施した。その結果、双晶ドメインの体積分率が15%まで増加した。HN 組織導入後、本時効を行う事で析出強化の重畳を試みた。その結果、強圧延後にも関わらず、再結晶を生じる事無くピーク時効を行う事が出来た。これは、HN 組織を主として構成する $\Sigma 3$ 双晶粒界、低角粒界が低エネルギー粒界であり、熱的安定性が高いためと理解される。図3にさまざまな加工熱処理を施したコルソン合金の応力-ひずみ曲線を示す。予備時効+90%圧延+1323 K ピーク時効のプロセスで作製した試料は、約1.1 GPa という極めて高い強度を示した。これは、同組成の既存合金の約1.5倍に達する。

析出強化量を増加させ、さらなる高強度化を達成するために、コルソン合金の Ni の一部を Co に置換した合金も作製した。この Co 置換合金に、上記で得られた最適プロセスにて加工熱処理を施した。しかし、期待されたような強度の向上は見られなかった。これは、Co 置換量が少な

く、強化相である δ 析出物の本時効温度における固溶限が低下しなかった事が原因である事を明らかにした。従って、Co 置換量の最適化によって、HN 組織コルソン合金のさらなる強度向上が期待できる。

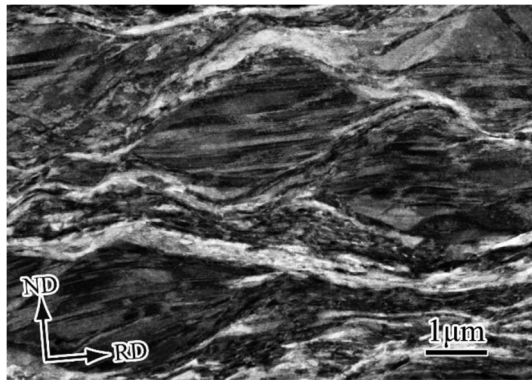


図 2 溶体化処理後に 90%冷間圧延を施した Cu-4.2mass%Ni-0.93mass%Si 合金中に形成したヘテロナノ組織。

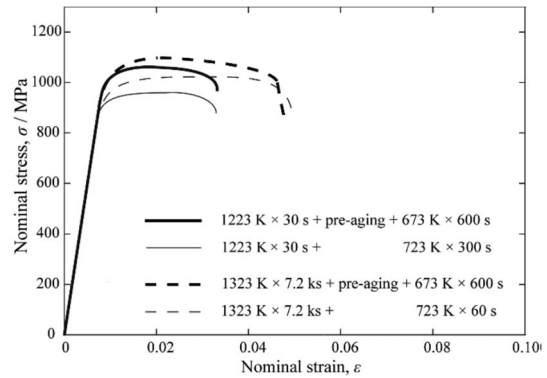


図 3 様々な加工熱処理を施した Cu-4.2mass%Ni-0.93mass%Si 合金の公称応力-公称ひずみ曲線。

固溶強化型 Cu-Zn 系合金に対する主要添加元素と微量添加元素の添加量を調整し、導電率を損なわずにヘテロナノ組織化による高強度化を試みた。その結果、特に Zn 及び Ag の添加量の増加がヘテロナノ組織の緻密な発達を促進し、高強度化に有効であることが確認された。最終的には二段時効の適用によって、最大引張強度 970 MPa、電気伝導度 42%IACS を達成した。これは、Zn と Ag 添加量増加に伴う積層欠陥エネルギーの低下と HN 組織のより緻密な発達に起因すると判断された。

上述したように、HN 組織中の変形双晶ドメインの体積分率の増加は強度の向上をもたらす。また、双晶ドメインの体積分率は、圧延初期の変形双晶導入量に強く依存する。そこで、より効率良く変形双晶を導入し、最終的な HN 組織材料の特性向上を達成しうる、微細組織や圧延方法を Cu-Zn 系合金をモデル材料として使用して考察を行った。

圧延初期段階では、変形双晶が導入されている結晶粒と導入されていない結晶粒が混在していた。詳細な結晶学的な解析により、前者の多くは圧延面法線方向 (ND) に $\langle 001 \rangle$ 方位を持つ結晶粒であり、後者の多くは ND $\langle 111 \rangle$ となっていた。そこで、強い ND $\langle 001 \rangle$ 、ND $\langle 111 \rangle$ 初期集合組織を持つ供試材を作製し、90%までの冷間強圧延を施した。その結果、図 4 に示すように、圧延のどの段階においても、 $\langle 001 \rangle$ 試料中の変形双晶導入量が $\langle 111 \rangle$ 試料のそれよりも大きくなった。さらに、90%圧延後の HN 組織中の双晶ドメインの体積分率は前者で 24%、後者では 21%であった。図 5 に 90%圧延後の両試料の応力-ひずみ曲線を示す。強度、延性ともに $\langle 001 \rangle$ 試料の方が高く、優れた力学特性バランスを有している事がわかる。一般に、強度と延性はトレードオフ関係にある。初期集合組織が異なるのみの同一組成試料が、90%圧延という強加工後にこのような力学特性の違いを示す事は注目し値する。さらに、圧延変形においては ND のみならず、圧延方向 (RD) への方位依存性が生じる。このことについても調査を行い、ND $\langle 001 \rangle$; RD $\langle 110 \rangle$ を有する結晶粒が最も変形双晶導入に有利となる事を見いだした。従って、初期集合組織を有する出発材料を用いる事で、HN 組織材料の強度向上を達成することが出来る。また、このことは、より低圧延率での特性バランス向上を意味する。

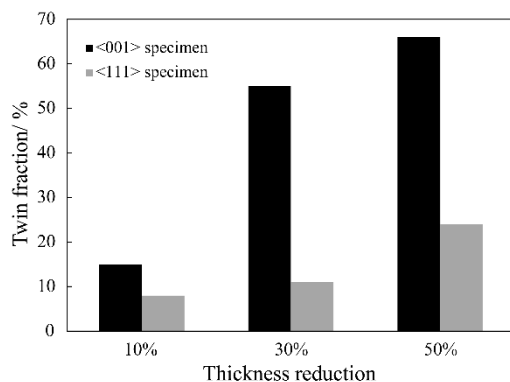


図 4 Cu-38mass%Zn 合金 $\langle 001 \rangle$ 試料と $\langle 111 \rangle$ 試料の各圧延段階において変形双晶が形成した結晶粒の全結晶粒に占める割合。

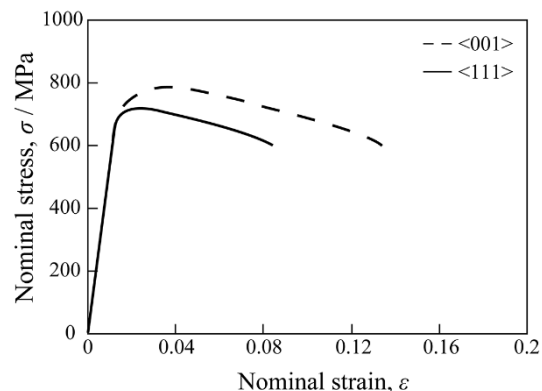


図 5 Cu-38mass%Zn 合金 $\langle 001 \rangle$ 試料と $\langle 111 \rangle$ 試料の 90% 圧延後の公称応力-公称ひずみ曲線。

以上のような変形双晶の導入によって、材料の強度が増加することを結晶組成シミュレーションを用いて考察した。本研究では、低積層欠陥エネルギー材料で発生する双晶変形を連続体レベルで表現する数理モデルを構築した。双晶変形中の双晶のすべり変形を許容することで、双晶変形に起因する変形不整合を緩和する実現象に即した双晶変形挙動を定式化した。その結果、数値シミュレーションによって双晶の核生成および成長が矛盾なく表現でき、双晶における転位密度上昇の再現に成功した。

図6にひずみに対する全体の平均転位密度の変化を示す。双晶変形が開始すると転位密度は一気に上昇していることがわかる。この転位密度の上昇は双晶の加工硬化の原因となり、双晶は母相よりも強度が上昇する。そのため、母相も結晶相も同じ面心立方構造であるにも関わらず、双晶が形成されることによって材料全体の強度が上昇するという現象が再現される。これは、双晶における緩和変形が転位密度上昇の要因であり、それによって材料強度が上昇することが示唆された。

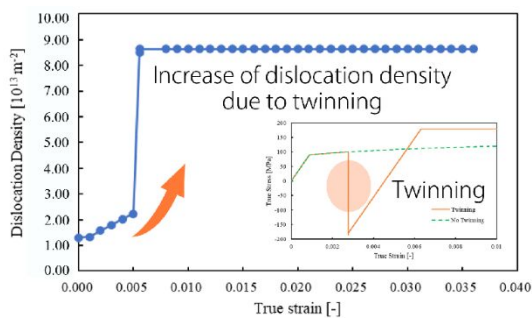


図6 双晶変形に起因する転位密度上昇。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 李 研碩、古賀 紀光、渡邊 千尋、三浦 博己	4. 巻 60
2. 論文標題 異なる圧延パススケジュールで作製したCu-38mass%Zn合金の微細組織と機械的性質	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 11～15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34562/jic.60.1_11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 松浦 佳弘、酒井 洋徳、渡邊 千尋、隅野 裕也、三浦 博己	4. 巻 60
2. 論文標題 ヘテロナノ組織を活用した高濃度コルソン合金の高強度化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 45～49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34562/jic.60.1_45	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 松浦 佳弘、酒井 洋徳、渡邊 千尋、隅野 裕也、三浦 博己	4. 巻 60
2. 論文標題 ヘテロナノ組織を活用した高濃度コルソン合金の高強度化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 45～49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34562/jic.60.1_45	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 宮嶋 陽司、森本 宏樹、宮崎 雅士、岡田 拓也、石川 和宏、渡邊 千尋、三浦 博己	4. 巻 60
2. 論文標題 Cu-Zn合金の圧延に伴う組織と電気抵抗率の変化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 56～61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34562/jic.60.1_56	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 三浦 博己、千葉 友也、小林 正和、渡邊 千尋、村松 尚国	4. 巻 60
2. 論文標題 Cu-Be合金のヘテロナノ組織と機械的特性に及ぼすBe添加量と熱処理条件の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 74 ~ 80
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.60.1_74	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 姜 華、渡邊 千尋、三浦 博己、村松 尚国	4. 巻 60
2. 論文標題 ヘテロナノ組織Cu-Be系合金の組織と力学的特性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 81 ~ 86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.60.1_81	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 宮本 健太、國峯 崇裕、渡邊 千尋、門前 亮一、ゴリザデー レザ、辻 伸泰	4. 巻 60
2. 論文標題 亜共晶Cu-2.7at%Zr合金における高圧ねじり加工によるCu5Zr相の消失と過飽和固溶体ナノ結晶組織の形成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 98 ~ 103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.60.1_98	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Jiang H.、Watanabe C.、Miura H.、Muramatsu N.	4. 巻 63
2. 論文標題 Microstructure and Mechanical Properties of the Heterogeneous-Nano Structured Cu-Be System Alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 21 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-D2021002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Horie Hiroyasu, Kammuri Kazuki, Imozuka Yuki, Tsuji Yumemaru, Watanabe Chihiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of Co and P on the Discontinuous Precipitation Behavior in High Concentration Corson Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 663 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019152	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 國峯 崇裕、宮本 健太、中島 佳央、渡邊 千尋、門前 亮一、村松 尚国、上野 伸也	4. 巻 59
2. 論文標題 Cu-0.29wt%Zr合金線材の延性への加工熱処理の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 76 ~ 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.59.1_76	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 村松 尚国、三浦 博己、渡邊 千尋	4. 巻 59
2. 論文標題 Cu-Be-Co合金の強度に及ぼす強圧延ヘテロナノ組織の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 銅と銅合金	6. 最初と最後の頁 243 ~ 248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34562/jic.59.1_243	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 李研碩, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 Cu-Zn合金の変形双晶形成に及ぼす結晶方位の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期 (第169回) 講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 姜華, 渡邊千尋, 三浦博己, 村松尚国
2. 発表標題 Effect of Be Content on Microstructure and Mechanical Properties of a Heterogeneous-nano Structured Cu-Be-Co Alloy
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井洋徳, 津田祐介, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 Co添加したCu-Ni-Si合金のヘテロナノ組織と機械的性質
3. 学会等名 日本銅学会第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 隅野裕也, 渡邊千尋
2. 発表標題 Cu-Ni-Si系合金のヘテロ何組織発達に及ぼす析出物の影響
3. 学会等名 日本銅学会第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 周海倫, 李研碩, 古賀紀光, 渡邊千尋, 三浦博己
2. 発表標題 Cu-Zn系合金におけるヘテロナノ組織と機械的特性に及ぼす圧延方法の影響
3. 学会等名 日本銅学会第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村祐太, 岡藤康弘, 冠和樹, 酒井洋徳, 渡邊千尋
2. 発表標題 Cu-Ni-Si合金におけるNiのCo置換が加工硬化及び析出硬化に及ぼす影響
3. 学会等名 日本銅学会第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李研碩, 古賀紀光, 渡邊千尋, 三浦博己
2. 発表標題 Cu-Zn合金のヘテロナノ組織形成と機械的性質に及ぼす集合組織の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 津田祐介, 酒井洋徳, 渡邊千尋, 中村祐太, 岡藤康弘, 冠和樹
2. 発表標題 Co置換量の異なるコルソン合金の加工熱処理に伴う機械的特性の変化
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井洋徳, 津田祐介, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 高濃度コルソン合金におけるヘテロナノ組織形成と機械的特性に及ぼすCo置換の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤琉聖, 古賀紀光, 渡邊千尋
2. 発表標題 Cu/Fe積層材の再結晶挙動
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李研碩, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 Cu-Zn合金のヘテロナノ組織形成に及ぼす初期集合組織の影響
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李研碩, 古賀紀光, 渡邊千尋, 三浦博己
2. 発表標題 異なる圧延パスで作製したCu-38mass%Zn合金の微細組織と機械的特性
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三浦博己, 千葉友也, 小林正和, 渡邊千尋, 村松尚国
2. 発表標題 Cu-Be合金のヘテロナノ組織と機械的特性に及ぼすBe添加量と熱処理条件の影響
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 隅野裕也, 渡邊千尋, 坂本浩
2. 発表標題 Cu-Ni-Si系合金のヘテロナノ組織の発達に及ぼす溶質原子添加量の影響
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松浦佳弘, 渡邊千尋, 隅野裕也, 三浦博己
2. 発表標題 ヘテロナノ組織を活用した高濃度コルソン合金の高強度化
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本健太, 國峯崇裕, 渡邊千尋, 門前亮一, 辻伸泰
2. 発表標題 HPT加工によるCu-2.7at%Zr合金の微細組織と機械的性質の変化
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮嶋陽司, 森本宏樹, 宮崎雅士, 岡田拓也, 渡邊千尋, 三浦博己, 石川和宏
2. 発表標題 Cu-Zn合金の圧延に伴う組織と電気抵抗率の変化
3. 学会等名 日本銅学会, 第60回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 酒井洋徳, 松浦佳弘, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 Co置換量の異なるコルソン合金のヘテロナノ組織化とその特性
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李研碩, 渡邊千尋, 古賀紀光, 三浦博己
2. 発表標題 Cu-Zn合金のヘテロナノ組織形成に及ぼす初期圧延方法の影響
3. 学会等名 日本金属学会, 第168回講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	三浦 博己 (MIURA Hiromi) (30219589)	豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13904)	
研究分担者	青柳 吉輝 (AOYAGI Yoshiteru) (70433737)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------