

# 析出型銅合金の焼鈍過程における組織変化並びに強度変化計算モデル

## A Model for the Calculation of Microstructure and Mechanical Strength during the Annealing in Precipitate Hardened Copper Alloy

藤原 英道\*

Hidemichi Fujiwara

**概要** 析出型銅合金の焼鈍過程における組織変化並びに強度変化を予測計算するモデルを作製し、Cu-Cr-Sn系合金であるEFTEC64にて行った実験結果とモデル計算結果との対応について解析した。組織予測モデル式では古典的再結晶並びに析出速度モデル計算式を組み合わせることによって、析出相とマトリックスの再結晶現象が競合する現象を考慮した解析が可能となった。また、強度計算は、固体力学的モデルに基づき組織モデル計算結果から得られる各種強化メカニズムによる寄与を計算し、複合則で材料強度を求めるモデルとした。得られた組織並びに強度計算結果は、全体的には実験結果と対応が見られたが、再結晶分率変化において一部、不一致が見られた。これは、析出相とマトリックス再結晶界面の相互作用モデルを単純化しすぎたことに起因していると考えられたため、界面構造変化を考慮した考え方についてまとめた。

### 1. 緒言

析出型銅合金は、高強度、高導電性の特徴を生かして、リードフレームなどの半導体実装用材料や電子機器用コネクタ材料に多く用いられている。析出型合金の開発では、合金の基本特性を決定する合金成分設計や、製造工程の設計の手順を踏んだ後、ユーザでの評価、製品認定を頂くことになる。近年、コンピュータを初めとしたハードウェアのライフサイクルが非常に短くなり、それに用いられる電子機器用材料の成分設計や製造工程設計に要する期間の大幅な短縮が不可欠となってきている。

析出型銅合金製造工程の最適設計を効率的に進めるには、熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、時効若しくは焼鈍工程において、合金組織状態およびそれらの組織状態で作用する材料強化機構を把握したうえで条件を決定する必要がある、組織変化の予測とそれに基づく強度予測モデルが必要となってくる。合金強度計算においては、ニッケル基合金や銅合金等に対して、析出強化モデルによる計算を行った研究が非常に多く存在し、Ardellによって総括<sup>1)</sup>されているが、それらの研究においては、析出相存在状態と強度特性とを結びつけることに主眼がおかれており、合金組成や加工若しくは熱処理条件を強度特性と直接的に結びつけることを目的としていない。また、ニッケル基合金においては分子軌道計算に基づいて、添加元素による高温強度への影響を直接的に予測した研究<sup>2)</sup>などもあるが、再結晶や

析出現象などの複数の現象が競合する状態にあるプロセスでの組織や強度特性の予測に直接的に適用することは難しいのが現状である。

そこで、再結晶及び析出速度式を用いた組織予測モデルを提案<sup>3)</sup>し、その計算により求められる組織状態に基づいて、固体力学的な強度特性の予測を立案し、実験的な検証を行った。

### 2. 解析方法及び実験方法

#### 2.1 析出及び組織予測モデル

析出及び組織予測モデルは、材料組織において析出現象と再結晶現象を取り扱い、再結晶過程と析出過程を連立して計算する<sup>3)</sup>。以下に、計算式及び計算方法の概略を述べる。

#### 2.2 再結晶過程計算に用いる微分方程式

##### 2.2.1 再結晶平均粒径及び単位体積当たりの結晶粒数

再結晶挙動は、Lifshiz及びSlyozovによって核生成挙動と成長挙動を併せて偏微分方程式により表現され<sup>4)</sup>、再結晶粒を平均化して取り扱おうと、結晶粒平均半径と結晶粒数は式(1)及び(2)にて表される。ただし、個々の粒成長競合による結晶粒の消滅や二次再結晶は起こらないとする。平均結晶粒半径変化速度 $dR_{av}/dt$ を表す式(1)において右辺の第一項は、粒界に作用するエネルギー、言い替えば粒界移動のための駆動力から生じる結晶粒移動速度の項であり、第二項は核生成が起こったことによる平均半径の補正分を表している。

$$dR_{av}/dt = MK(\Delta G_{rec} + 3\gamma/R_{av} - 3f\gamma/2r_{coh1}) + J_{rec}/N_{rec}(R^* - R_{av} + \delta R_{av}/2) \quad (1)$$

$$dN_{rec}/dt = \alpha(k_B T/h) \exp(-Q/k_B T) \exp(-\Delta G_T^*/k_B T) \quad (2)$$

\* 研究開発本部 メタル総合研究所 第1研究部

$r_{\text{coh}1}$  は析出相の平均半径,  $\Delta G_{\text{rec}}$  は再結晶の駆動力で  $\mu b^2 \rho / 2$  で表され,  $3\gamma / R_{\text{av}}$  は界面エネルギー  $\sigma$  による成長駆動力,  $V$  はモル体積 ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $M$  は結晶粒界のモビリティで ( $d/a^2$ )  $D_0 \exp(-Q/RT)$  として表される。なお,  $a$  は格子定数,  $d$  は粒界の幅,  $D_0 \exp(-Q/RT)$  は, 定数項  $D_0$ , 活性化エネルギー  $Q$ , 温度  $T$  及びガス常数  $R$  からなる銅の体積拡散係数である。

また,  $N_{\text{rec}}$  は単位体積当たりの再結晶粒の数であり,  $Q$  は再結晶の活性化エネルギー,  $k_B$  はボルツマン定数,  $n$  は核生成サイト数である。核生成のエネルギーポテンシャルとなる  $\Delta G_{\text{T}}^*$  は  $16\pi\gamma^3/3\Delta G_{\text{rec}}^2$  として表される。

更に,  $\Delta G_{\text{rec}}$  は再結晶の駆動力であり, 転位のひずみエネルギーから,  $\Delta G_{\text{rec}}$  を  $\mu b^2 \rho / 2$  として表すことができる。

## 2.2.2 再結晶分率

再結晶分率  $X_{\text{rec}}$  は, 平均の結晶粒半径  $r_{\text{av}}$  と結晶粒核生成速度  $J_{\text{rec}}$  の関数で表されると考えると, 以下の式で表現される。

$$dX_{\text{rec}}(1 - X_{\text{rec}})dt = -4/3\pi J_{\text{rec}}(r_{\text{av}})^3 \quad (3)$$

## 2.3 析出過程計算に用いる微分方程式

析出過程計算は, 再結晶部分及び未再結晶部分において個別に計算する必要があるため, Langer-Schwartz モデル<sup>3)</sup>に基づき導出された以下に示された式<sup>3)</sup>を用いて解析を行う。

### 2.3.1 未再結晶部における平均析出相半径 $r$ 及び単位体積当たりの析出相数 $N$

$$dr_{\text{coh}1}/dt = D \nabla^2 (C_0 - C_1) - C_1 (C_p - C_1) r_{\text{coh}1} + J_{\text{coh}1}/N_{\text{coh}} (r_c - r_{\text{coh}1} + \delta r_c/2) + b \cdot dr_c/dt \quad (4)$$

$$dN_{\text{coh}1}/dt = J_{\text{coh}1} - N_{\text{coh}1} b (r_{\text{coh}1} - r_c) dr_c/dt \quad (5)$$

核生成関数  $J_{\text{coh}1}$  は  $K \exp\{-b/T^3(\ln(C_0 - C_1)/C_e)\}$  で表される。また,  $K$  は  $mC_0^2 D / \lambda^2 \exp(-t_{\text{inc}} \cdot C_w^2/t)$ ,  $t_{\text{inc}}$  は  $r_c^3 (C_p - C_e) / (C_0 - C_e) 2D$  で表される。ここで,  $m$  は核生成サイト密度,  $\lambda$  は原子のジャンプ距離,  $C_w$  は補正係数,  $t_{\text{inc}}$  は潜伏期である。

### 2.3.2 再結晶部における平均析出相半径 $r$ 及び単位体積当たりの析出相数 $N$

再結晶後に生成した析出相は, 粒界移動による析出相の界面構造変化は起こらないため, 以下のように表される。

$$dr_{\text{coh}2}/dt = D \nabla^2 (C_0 - C_1) - C_1 (C_p - C_1) r_{\text{coh}2} + J_{\text{coh}2}/N_{\text{coh}} (r_c - r_{\text{coh}2} + \delta r_c/2) + b \cdot dr_c/dt \quad (6)$$

$$dN_{\text{coh}2}/dt = J_{\text{coh}2} - N_{\text{coh}2} b (r_{\text{coh}2} - r_c) dr_c/dt \quad (7)$$

核生成関数  $J_{\text{coh}2}$  は,  $K_1 \exp\{-b/T^3(\ln(C_0 - C_1)/C_e)\}$  で表される。また,  $K_1$  は  $K_2 \cdot mC_0^2 D / \lambda^2 \exp(-t_{\text{inc}} \cdot C_w^2/t)$ ,  $t_{\text{inc}}$  は  $r_c^2 (C_p - C_e) / (C_0 - C_e) 2D$  で表される。ここで,  $K_2$  は不均一核生成によって核生成のエネルギーポテンシャルが変化する項を考慮したもので,  $\exp(-4/3\pi \cdot r_c^3 \cdot \mu \rho_d^2 / 2k_B T)$  として表される。 $\rho_d^2$  は転位密度,  $\mu$  は剛性率である。

一方, 再結晶前に生成した析出相においては, 粒界の移動により析出相の界面構造は変化しているため, 粒界移動により生成する非整合析出物が粒界を通過する前の整合析出相サイズにて核生成したと仮定することによって以下の式で表される。

$$dr_{\text{inc}}/dt = D \nabla^2 (C_0 - C_1) - C_1 (C_p - C_1) r_{\text{inc}} + (N_{\text{coh}1} - N_{\text{inc}}) (X_{\text{rec}} + dX_{\text{rec}}) / N_{\text{inc}} (r_{\text{coh}1} - r_{\text{inc}} + \delta r_{\text{coh}1}/2) dX_{\text{rec}}/dt + b \cdot dr_c/dt \quad (8)$$

$$dN_{\text{inc}}/dt = (N_{\text{coh}1} - N_{\text{inc}}) (X_{\text{rec}} + dX_{\text{rec}}) dX_{\text{rec}}/dt - N_{\text{inc}} b (r_{\text{inc}} - r_c) dr_c/dt \quad (9)$$

## 2.4 溶質固溶量の変化

母相中への溶質固溶量は, 溶質量の釣り合い (mass balance) 式によって, 求めることができ, 以下の式で示される。

$$(C_0 - C) = 4/3\pi (C_p - C) \{ (1 - X_{\text{rec}}) (r_{\text{coh}1}^3 \cdot N_{\text{coh}1}) + X_{\text{rec}} (r_{\text{coh}2}^3 \cdot N_{\text{coh}2} + r_{\text{inc}}^3 \cdot N_{\text{inc}}) \} \quad (10)$$

## 2.5 析出相の体積分率

未再結晶部と再結晶部に存在する析出相の体積分率はそれぞれ,  $V_{\text{nrec}} = 4/3\pi N_{\text{het}} r_{\text{coh}1}^3$ ,  $V_{\text{rec}} = 4/3\pi (N_{\text{hom}} r_{\text{coh}2}^3 + N_{\text{rec}} r_{\text{inc}}^3)$  のように表されるため, 析出相の全体積分率  $V_1$  は  $(X_{\text{nrec}} V_{\text{nrec}} + X_{\text{rec}} V_{\text{rec}})$  で示される。また, 各時効条件における析出分率は, 平衡時における析出相の体積と析出過程における析出相の体積の比になることから,

$$f = (C_0 - C) / (C_0 - C_e) \quad (11)$$

となる。ここで,  $C_0$ ,  $C_e$  はそれぞれ焼鈍前及び平衡の溶質の原子分率である。

## 2.6 析出型銅合金における強化機構

金属材料の強度を固体強度学的に考えると, 多くの強化機構が考えられるが, 析出強化型の銅合金の強化機構としては, 以下の4つのメカニズムを対象として考慮した。

つまり, 1) 母相中に転位が導入され, 転位同士の相互作用によって生じる加工硬化, 2) 時効析出相が転位の移動の際の障害となり強化される析出強化, 3) 結晶粒径に応じて, 転位の移動距離が変化するために生じる結晶粒微細化強化, 4) 溶質元素が母相の結晶格子をひずませるために転位の移動度を低下させることによって生じる固溶硬化となる。

なお, 転位が再配列化することによって起こる亜結晶粒微細化強化も強化機構のひとつと考えられるが, 亜結晶粒強化と転位による強化を区別することは難しいため, 本研究では転位による影響は加工硬化のみを対象とする。

上記の強化機構による強化量を数式的に表すと以下のようになる。

### 2.6.1 冷間加工による加工硬化

冷間加工により導入される転位の密度と変形応力の変化量との間には以下の関係のあることが知られている<sup>6)</sup>。

$$\sigma_w = \alpha \mu b \rho^{1/2} \quad (12)$$

ここで,  $b$  はバーガスベクトル,  $\mu$  はマトリックスの剛性率,  $\rho$  は転位密度である。

また, 変形応力の変化量  $\sigma'_w$  には,

$$\sigma'_w = A \varepsilon^n \quad (13a)$$

という関係があるため,  $\sigma_w$  が  $\sigma'_w$  に比例する場合には,  $\rho$  は  $\varepsilon_s^{2n}$  に比例することになる。したがって, 式(13b)によって加工硬化量を表すことができる。ここで  $\varepsilon_s$  は塑性加工ひずみ,  $n$  は加工硬化指数である。

$$\sigma_w = \alpha' \mu b \varepsilon_s^n \quad (13b)$$

$\alpha'$  は比例定数であり,  $n$  と共に実験的に決定する必要がある。

### 2.6.2 析出硬化

析出硬化メカニズムは, 大きく分類すると整合ひずみ強化<sup>7)</sup>, せん断強化<sup>8), 9)</sup>及びパイパス機構<sup>10)</sup>による強化に分けられる。以下各メカニズムに基づく強化量の計算に用いた式を示す。

整合ひずみ強化によるせん断変形応力の変化量  $\tau_{a1}$  は, 式(14)によって与えられる<sup>7)</sup>。

$$\tau_{a1} = \alpha_c \varepsilon^{3/2} \mu (f \cdot r/b)^{1/2} \quad (14)$$

$\varepsilon$ はミスフィット量で  $\delta [1+2\mu(1-2\nu_p)\mu(1+\nu_p)]$ で表される。なお、 $\delta$ は析出物の格子定数  $a_p$ と母相の格子定数から計算され、 $(a_p - a)/a$ で求められる。 $f$ は析出相体積分率、 $r$ は析出相平均半径である。

せん断強化は析出物がせん断 (cutting) され、その変形抵抗により強化される場合と析出物が規則構造 (order structure) である場合と不規則構造 (disorder structure) である場合とが考えられ、その場合両者の強度寄与に対する計算式が異なる。

析出相が規則構造である場合には、変形せん断応力の変化量は以下の式により表される<sup>8)</sup>。

$$\tau_{a2} = \gamma/b(3\pi\gamma f \cdot r/32\Gamma)^{1/2} \quad (15)$$

$\gamma$ は逆位相界面エネルギーであり、 $\Gamma$ は張力関数で導入される転位の種類によって計算式が異なってくる。刃状転位が導入される場合の張力関数を  $\Gamma_e$ とすると、 $\Gamma_e = \alpha_s [1+\nu - 3\nu(1-\beta_c^2/3)](1-\nu)$ で表される。 $\beta_c$ は  $\sin(\theta_c/2)$ であり、純粋な刃状転位である場合に1となる。らせん転位が導入される場合の張力関数を  $\Gamma_s$ とすると、 $\Gamma_s = \alpha_s(1+\nu - \beta_c^2\nu)(1-\nu)$ で表される。 $\beta_c$ は純粋ならせん転位である場合0となる。ここで、 $\theta_c$ は転位と析出相からなる角度であり、 $\alpha_s$ は  $\mu b^2/4\pi \cdot \ln(\Lambda/r_0)$ で表される。

一方、析出物が不規則構造である場合、せん断変形応力の変化量  $\tau_{a2}$ は、析出物サイズによって異なる式が示されている<sup>9)</sup>。

$$\tau_{a2} = \mu b/r(3f/2\pi)^{1/2} (2r_s \tau_p/\mu b)^{1/2} \quad (16a)$$

$$(0 \leq r_s \leq 0.32\mu b/\tau_p)$$

$$\tau_{a2} = 1.6/r(3f/2\pi)^{1/2} \cdot r_s \cdot \tau_p \quad (16b)$$

$$(0.32\mu b/\tau_p \leq r_s \leq 0.5\mu b/\tau_p)$$

ここで、 $\tau_p$ は析出相の変形抵抗であり、 $r_s$ は  $(2/3)^{1/2} \cdot r$ で計算される。

バイパス機構による強化では、析出物の回りを転位がループを形成して通り抜ける場合のせん断変形応力の変化量を強化量  $\tau_{a3}$ と定義し、式(17)によって表される<sup>10)</sup>。

$$\tau_{a3} = \mu b/\lambda \{1/2\pi\phi \ln(\lambda/2b)\} \quad (17)$$

$\lambda$ は平均析出物距離を示し、 $(2\phi/3f)^{1/2} r$ で表され、 $\phi$ は  $1/2(1+\nu)(1-\nu)$ で計算される。

### 2.6.3 結晶粒微細化強化

結晶粒度と変形応力の関係はHall-Petchの式<sup>11)</sup>によって表されるため、式(18)を用いた。

$$\sigma_g = k_y d^{-1/2} \quad (18)$$

ここで、 $d$ は平均結晶粒径、 $k_y$ は定数であり、定数  $k_y$ は  $2\gamma_c \cdot \alpha_g^2/\beta \cdot \mu r b^{1/2}/\gamma_f$ で表される。

ここで、 $\gamma_c$ は臨界ひずみ、 $\beta$ は変形条件定数、 $\gamma_f$ は積層欠陥エネルギー、 $\alpha_g$ は定数である。

### 2.6.4 固溶強化

$$\tau_s = (\mu \varepsilon_b^{4/3} C/2) \{C^2/3 \ln C\}^{1/3} \quad (19)$$

$\varepsilon_b$ は単位固溶元素量当たりのひずみ量であり、 $\varepsilon_b$ は  $1/a$  ( $da/dC$ )で表される<sup>12)</sup>。ここで、 $a$ は母相の格子定数、 $C$ は母相中の固溶元素量である。

### 2.7 材料強度特性の求めかた

各節に示した各強化式を使って実際に強度を計算すると、実際の材料の強度  $\sigma_t$ は

$$\sigma_t = (\sigma_0 + \sigma_w + k_1 \Sigma \tau) + k_2 d^{-1/2} \quad (20)$$

で示される。ここで、 $\sigma_0$ は純銅単結晶の降伏応力、 $k_1$ はせん断変形応力と変形応力の換算係数である。式(20)の中では、結晶粒径の効果が他の強化機構に影響を与えないこと、また、各強化量は加算的であることを前提にしている。

冷間加工・焼鈍材では、金属組織的に再結晶部と未再結晶部に分かれていると考えられるため、実際の材料強度  $\sigma_t$ はそれぞれの強度の値を用いて複合則により計算できると考えられる。

$$\sigma_t = X\sigma_{rec} + (1-X)\sigma_{nrec} \quad (21)$$

ここで、 $X$ は再結晶分率、 $\sigma_{rec}$ 、 $\sigma_{nrec}$ は再結晶部、未再結晶部の降伏応力である。

再結晶部と未再結晶部ではそれぞれ析出状態、転位密度などが異なると考えられるため、それぞれのパラメータを用いて計算する必要がある。

### 2.8 評価方法

計算によって得られる計算強度と実験によって得られる引張強度特性とを対応させ、結果の評価を行うため、実用合金において、種々の加工及び熱処理を加えた試料を作製した。試料及び実験工程を以下に示す。また、降伏強さを計算するには、加工硬化、析出強化結晶粒微細化強化についての計算パラメータを求める必要があるため、文献及び実験結果に基づき決定した。

試料としては、表1に示すCu-Cr合金に微量の亜鉛、すずを添加したものをを用いた。前処理として1173 Kにて3.6 ks溶体化処理を施し、50%の加工率で冷間加工を行った後、ソルトバスによって673~973 Kで120 s~7.2 ks時効処理を行い、氷水中に焼入れた。焼入れた試料から、引張試験用サンプル及び10 mm幅、電極間距離100 mmの比抵抗測定サンプルを作製し、降伏強さ及び293 Kでの比抵抗値をそれぞれ求め、等温強度特性変化、加工硬化特性、並びに比抵抗変化を調べ、計算結果との比較データとした。

組織状態及び降伏強さの計算方法として、最初に析出・組織シミュレーション計算<sup>3)</sup>に基づき、焼鈍過程における溶質固溶量、析出相分布密度、析出相平均半径、再結晶分率及び結晶粒度等の組織パラメータを50%加工率条件の基で計算を実施した。得られたパラメータを用いて固溶強化量、析出硬化量、結晶粒微細化強化量をそれぞれ計算した。降伏強さは各強化量計算値及び再結晶分率計算値に従って複合則を用いて計算した。

なお、各硬化量計算に先だって、硬化量計算のパラメータの値を上記した実験若しくは文献データに基づいて決定した。

## 3. 結果

### 3.1 変形応力変化量における加工硬化計算パラメータ

加工硬化量の計算を行う場合、転位密度  $\rho$ と加工ひずみ  $\varepsilon$ の関係性を定量的に表す必要があり、式(22)によって示される。

$$\varepsilon = \rho b x \quad (22)$$

$x$ は転位の移動距離であり、転位セルサイズよりも大きくなるとは考えにくいいため、セルサイズに相当すると考えられる。純銅におけるセルサイズ  $d$ と加工ひずみ量  $\varepsilon$ は、Sevillanoら<sup>13)</sup>の報告した値を開数近似すると、 $d = k_e \varepsilon^{-m}$ とした場合、 $k_e = 0.273 \times 10^{-6} [m]$ 、 $m = 0.295$ の関係があることから、式(23)で表すことができる。

表 1 EFTEC64 の化学組成  
Chemical composition of EFTEC64 alloy.

	Cr	Fe	Sn	Zn	Mn	P
mass%	0.255	0.005	0.242	0.210	-	0.001
mol%	0.312	0.006	0.130	0.204	-	0.002

表 2 式 (13a) の計算に用いる加工硬化パラメータ値  
Value of the work-hardening parameters in eqs. (13a)

$A_{as}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$A_{773K}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$A_{973K}$ (N/mm <sup>2</sup> )	$n$
279.77	234.33	244.05	0.248

\*  $A_{as}$ ,  $A_{773K}$  and  $A_{973K}$  are parameters in the state of solution treated and pre-aged at 773 K and 973 K for 3.6 ks.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (\rho b k_f)^{(1-m)} \\ &= k_e (\rho)^{.418} \end{aligned} \quad (23)$$

ここで  $k_e$  は  $1.227 \times 10^{-23}$  [m<sup>2</sup>] であり、パーガスケトルを用いて表すと  $4.926 \times 10^{-10} \cdot b$  [m<sup>2</sup>] となる。式 (23) における相関係数は、28 個のデータ数に基づき解析した結果、0.992 となっている。したがって、式 (22) と式 (23) より、以下のようになる。

$$\rho = 1 / (k_f \cdot b)^{(1-m)} \quad (24)$$

析出相が存在する場合には、同じひずみを加えても転位の増殖は加速されると考えられるが、析出相による転位の移動度の低下を考慮しているため、析出相がない場合と同等として計算する。

また、高合金組成では、Murr と Grace<sup>14)</sup> が調べた、7/3 黄銅の転位密度と有効ひずみとの関係にほぼ比例関係にあり、これは転位がセルを形成しづらいことに起因していると考えられる。経験式として取り扱うために直線回帰をおこなうと、式 (25) のように表すことができる。

$$\varepsilon = 1.5597 \times 10^{-15} \cdot \rho \quad (25)$$

式 (22) において  $b$  を  $2.55 \times 10^{-10}$  [m] とすると、 $x$  は  $6.11647 \times 10^{-6}$  [m] と計算される。なお、 $\varepsilon$  と  $\rho$  の相関係数は、0.9896 である。

また、圧延加工率  $R$  と加工ひずみ  $\varepsilon$  の関係は、 $R = 1 - \exp(-\varepsilon \cdot 3/2)$  で表されるため、純銅型である場合は、式 (26a) で表される。

$$R = 1 - \exp(-k_e \cdot \rho^{1.418}) \quad (26a)$$

ここで、 $k_e = 1.066 \times 10^{-23}$  [m<sup>2</sup>] である。

一方、高合金型である場合は、式 (26b) で表される。

$$R = 1 - \exp(-k_p \cdot \rho) \quad (26b)$$

ここで、 $k_p = 1.355 \times 10^{-15}$  [m<sup>2</sup>] である。

式 (26a) 及び (27b) を転位密度について変形すると、純銅型は、

$$\rho = (\ln(1/(1-R))/k_e)^{1/1.418} \quad (26c)$$

となる。一方、高合金型は、式 (26d) で表される。

$$\rho = \ln(1/(1-R))/k_p \quad (26d)$$

加工硬化パラメータは、実験により決定できるため、Cu-Cr-Sn 合金における圧延加工率と機械的特性の変化の関係より決定した。その結果を表 2 に示す。

降伏強さから求めた加工硬化指数は、0.25 程度の値を示して

表 3 析出硬化計算に用いるパラメータ値  
Values of parameter in the precipitate hardening calculation.

Type	Modulus $\mu$ (GN/m <sup>2</sup> )	$\nu$ in matrix	$\nu_p$ in Chromium	Misfit $\varepsilon$	Modulus $G$ (GN/m <sup>2</sup> )
bct-Cr	42.1	0.419	0.4	0.025	70
$\alpha_c$	$\alpha_s$ (N)	$\Gamma_e$ (N)	$\Gamma_s$ (N)	Flow stress (N/mm <sup>2</sup> )	
3	$8.7 \times 10^{-9}$	$8.7 \times 10^{-9}$	$2.12 \times 10^{-8}$	600	

いる。EFTEC64 は純銅系に近いので、 $\rho \propto \varepsilon^{1-m}$  が成り立つと考えると、 $\sigma \propto \rho^{1/2}$  の関係から加工硬化指数  $n$  は  $(1-m)/2$  となるはずであり、 $m$  は 0.295 であるから、 $n$  は 0.35 となる。この値は降伏強さより求めた加工硬化指数に近い値を示しているため、実験的な降伏強さから求めた加工硬化指数は理論値と対応していることがわかる。特性評価を行った 50% の加工率における転位密度を式 (26c) によって計算すると  $1.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  となるため、析出・組織計算及び加工硬化計算では転位密度を  $1.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  とした。

### 3.2 せん断変形応力変化量における析出強化量計算パラメータ

析出強化パラメータは、各析出強化メカニズムによって異なるが、それぞれの析出機構について整理すると以下のようになる。

整合ひずみ硬化では、ミスフィット及び定数項である  $\alpha_c$  の決定が必要である。 $\alpha_c$  は 2 ~ 3 の値が報告されており、Gerold 及び Haberkorn の報告した値<sup>8)</sup>  $\alpha_c = 3$  を計算に用いた。ミスフィットは弾性率、析出物のポアソン比によって決定した。

せん断強化では、析出物が規則構造である場合、式 (15) において、 $\theta_c = \pi$  の時、 $\beta_c$  は最大となるため、 $\theta_c = \pi$  として、 $\Gamma_e$  及び  $\Gamma_s$  を求めると、以下のようになる。

$$\Gamma_e = \alpha_s \quad (\theta_c = \pi)$$

$$\Gamma_s = \alpha_s (1 + \nu)(1 - \nu) = 2.4423 \cdot \alpha_s \quad (\theta_c = \pi)$$

銅において、 $\ln(\Lambda/r_0)$  を 4、 $\nu$  を 0.419、 $\gamma$  を  $0.14 \text{ J/m}^2$ 、 $\mu$  を  $42.1 \text{ GN/m}^2$  として、 $\alpha_s (\mu b^2 / 4\pi \cdot \ln(\Lambda/r_0))$  を計算すると  $8.7 \times 10^{-10} \text{ N}$  となる。

一方、不規則構造である場合には、析出相の変形抵抗  $\tau_p$  は未知のパラメータであるが、析出相は純クロムに近い組成と考えられることから単体クロムの変形抵抗にて代用できると考えられる。また、 $0.32 \mu b / \tau_p$  は、 $\sim 1 \times 10^{-10}$  [m] 程度で、明らかに  $r_s > 0.32 \mu b / \tau_p$  と考えられるため、以下の式によって計算する。

$$\tau_{a2} = 1.6 (3f/2\pi)^{1/2} \cdot r_s \cdot \tau_p \quad (16b)$$

バイパス機構による変形応力変化量を表す式 (17) においては、 $\phi$  がパラメータとなるが、 $\nu$  に 0.419 を代入することによって、 $\alpha = 1 / \alpha (1 + \nu)(1 - \nu)$  は 0.412 となる。

析出硬化に関連するパラメータの文献値及び実験値を総合して、表 3 に示す。

### 3.3 変形応力計算における結晶粒微細化強化量計算パラメータ

結晶粒微細化強化については、式 (18) の  $k_y$  と結晶粒度がパラメータとなる。焼鈍過程で再結晶部分における  $d$  は変化する

表4 各種合金元素における  $da/dC$  の値 (nm/モル分率)  
Values of  $da/dC$  in various alloying element.  
(nm/mol.fraction)

	$da/dC$								
Ti	0.1617	Sb	0.1083	Sn	0.1018	In	0.0939	Cd	0.085
Mg	0.0618	Au	0.0539	Ag	0.057	Pt	0.0372	Cr	0.0308
Pd	0.0336	Al	0.025	Ge	0.0356	Mn	0.0361	Ga	0.0283
Zn	0.0217	Si	0.0072	Fe	0.0072	Ni	-0.0083	P	0.0150

表5 各種合金元素における  $\epsilon_b$  の値  
Values of  $\epsilon_b$  in various alloying elements.

	$\epsilon_b$								
Ti	0.4474	Sb	0.2996	Sn	0.2816	In	0.2598	Cd	0.2352
Mg	0.1710	Au	0.1491	Ag	0.1576	Pt	0.1029	Cr	0.0852
Pd	0.0930	Al	0.0692	Ge	0.0985	Mn	0.0999	Ga	0.0783
Zn	0.0600	Si	0.0199	Fe	0.0199	Ni	-0.0230	P	0.0415

るため、析出、組織予測モデルによる各計算ステップにおいて求められる  $d$  の値を決定する必要がある。析出予測モデルにおける  $R_{av}$  は強度特性予測モデルにおける  $d$  に相当しているため、計算によって得られた  $R_{av}$  をそのまま用いることができる。

また、材料定数  $k_y$  は固定パラメータであり、山根ら<sup>15)</sup>の報告では、純銅で  $3 \text{ N/mm}^{3/2}$  であり、合金化することにより、積層欠陥エネルギーが低下し、 $k_y$  の値が増加すると報告している。Cu-Cr合金では実験的な値は求められていないが、合金添加量が少ないことから、 $k_y$  の値として純銅に近い  $3 \text{ N/mm}^{3/2}$  を仮定し、 $\sigma_g$  を計算する。

3.4 せん断変形応力計算における固溶強化計算パラメータ

固溶強化量は、式(19)において  $da/dC$  を決定すると計算できる。 $da/dC$  の値については、表4に示す値が報告<sup>16)</sup>されているため、これに基づき  $\epsilon_b$  を計算すると表5のようになる。Cu-Cr合金には、0.204 at % のZnと0.13 at % のSnが固溶成分として含まれているため、それぞれの強化量  $\tau_s$  は  $\mu$  を  $42.1 \text{ GN/m}^2$  とすると、亜鉛添加による固溶強化量  $\tau_{Zn}$  が  $2.080 \text{ N/mm}^2$ 、Sn添加による固溶強化量  $\tau_{Sn}$  が  $8.606 \text{ N/mm}^2$  となり、総和をとると  $\tau_s$  は  $10.686 \text{ N/mm}^2$  となる。また、析出成分であるCrは、析出過程で固溶量が変化するため、式(10)の  $C(t)$  より溶質固溶量を求め、Crによる  $\tau_s$  を計算する。

3.5 銅合金降伏応力の計算

それぞれの強化量を加算する場合、析出強化量及び固溶強化量の強化量はせん断変形応力  $\tau$  で表されるため、変形応力  $\sigma$  に換算するには、換算係数  $k_l$  を決定する必要がある。Kocks<sup>17)</sup>は立方晶系結晶においては、2から3.1の間の値をとることを報告しており、今回の計算では初期降伏強さを一致させるため、3.0という値を用いた。この値を用いて式(20a)を表すと、以下のようになる。

$$\sigma_t = (\sigma_0 + \sigma_w + 3.0 \sum \tau) + k_y d^{-1/2} \quad (20b)$$

ここで、 $\sigma_0$  は純銅の単結晶における降伏強さを示している。

3.6 実測値と計算値との比較

転位密度を  $1.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  として、析出、組織予測モデルに従って得られた析出状態及び組織状態の計算結果を図1から図

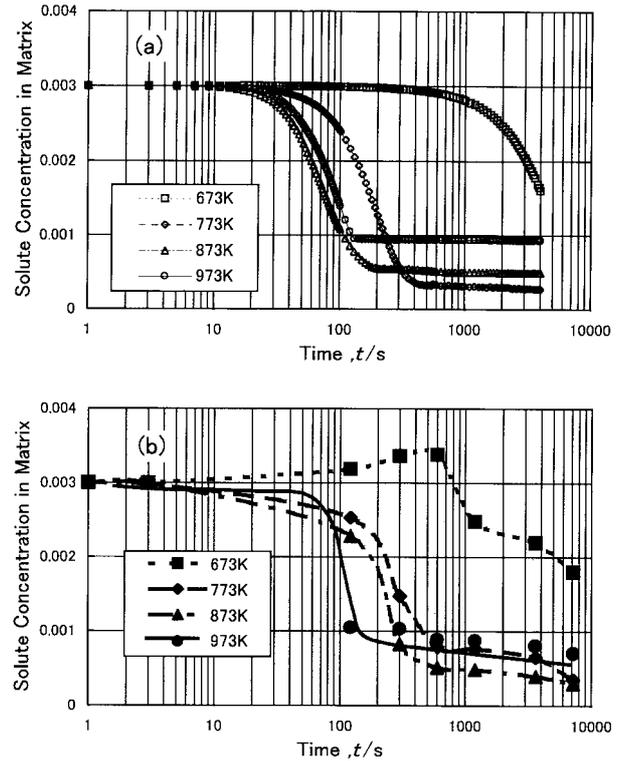


図1 各種温度で等温時効した際の溶質濃度変化、(a) 計算結果、(b) 実験結果  
Changes of solute concentration during isothermal aging at various temperatures. (a) Calculated results and (b) experimental results.

3に示す。計算により予測された析出相のサイズと母相中の溶質濃度は相互に対応が見られる。再結晶分率変化は、873 Kの計算において実際の再結晶分率よりも計算による再結晶分率が若干大きい傾向は見られるが全体的にはほぼ一致している。そこで、強度特性の実験値と計算値とを比較する条件として、圧延率を50% ( $1.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ) とし、673 ~ 973 Kで焼鈍したときの耐力変化と転位  $\rho$  を  $1.3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  としてシミュレーション計算した結果を図3に示し、更に、その値を用いて強度計算したときの結果を図4に示す。計算結果において、作用する析出相による硬化メカニズムは整合ひずみ強化、バイパス機構強化、せん断強化のいずれかに相当すると考えられるため、それぞれについての強化量を計算し、実験により求められた降伏強さとの比較を行った。673から773 Kではせん断 (cutting) 機構もしくはひずみ強化機構による計算値と実測値が一致しているが、873 Kではせん断 (cutting) 機構のみが一致し、973 Kではバイパス機構で計算した結果に対応している。

実験値と計算値の対応において、873 Kの時効後期のみ実際の降伏応力よりも若干実測値が高い傾向にあるのは、先述した焼鈍後期における再結晶分率のずれに起因していると思われる。

4. 考察

4.1 Cu-Cr-Sn合金における析出強化メカニズムについて  
析出強化メカニズムによる計算結果では、せん断メカニズムとして計算した場合に最もよい実験値との対応が見られたた

め、その妥当性を検証するために、773 K及び973 Kにて時効処理を施し、15%の加工率で冷間加工を加えた試料について、透過電子顕微鏡観察を行い、転位と析出相の相互作用について評価した。その結果を図5に示す。773 Kで時効処理を行ったものでは整合ひずみを失った析出相が観察され、転位が移動する際に析出物がせん断 (cutting) されたものと考えられる。それに対し、973 Kで時効処理を行ったものでは、析出物の回

りに転位が絡んでいることから、転位は析出物の回りにループを形成して通り抜けたと考えられるため、バイパス機構による強化が起こったものと考えられる。

Brown<sup>9)</sup>は、時効初期から時効後期においてみられる過時効化現象を、析出物のせん断強化からバイパス機構による強化へ

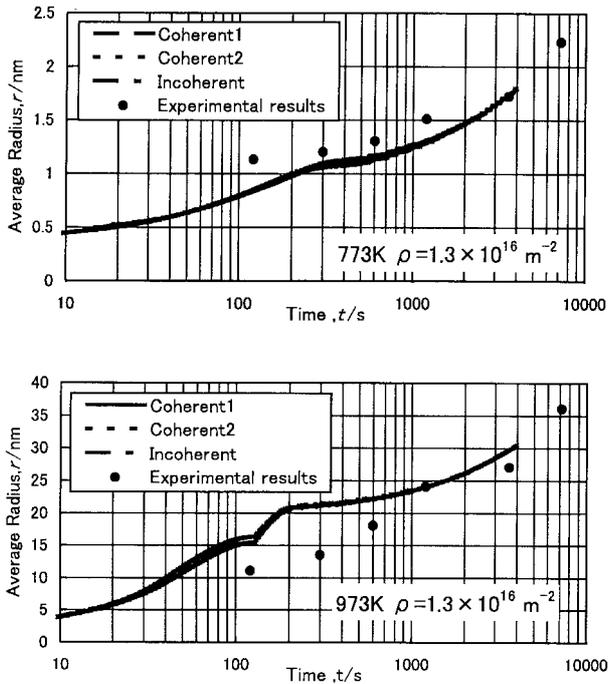


図2 773 K (a) ならびに 973 K (b) において等温時効した際の析出相平均半径  
Average radius of precipitates during isothermal aging at (a) 773 K and (b) 973 K.

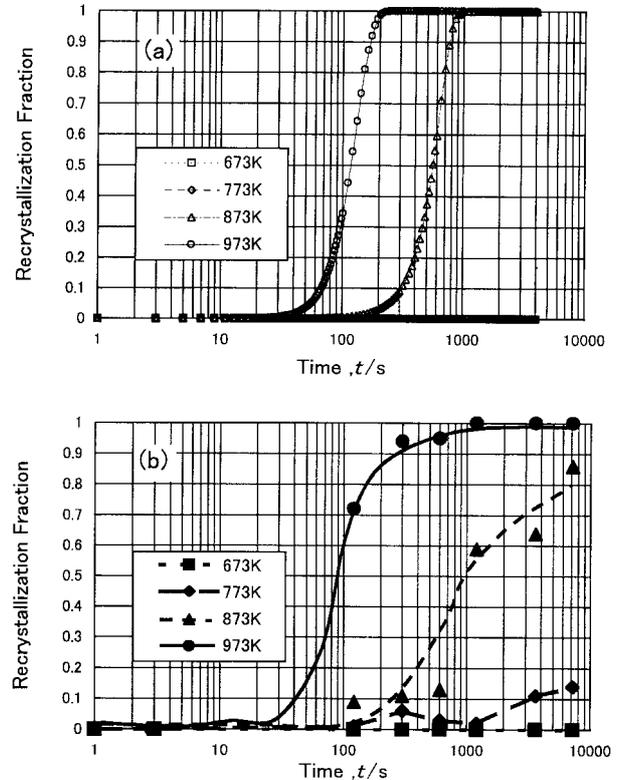


図3 各種温度で等温時効した際の再結晶分率変化, (a) 計算結果, (b) 実験結果  
Changes of recrystallized fraction during isothermal aging at various temperatures. (a) Calculated results and (b) experimental results.

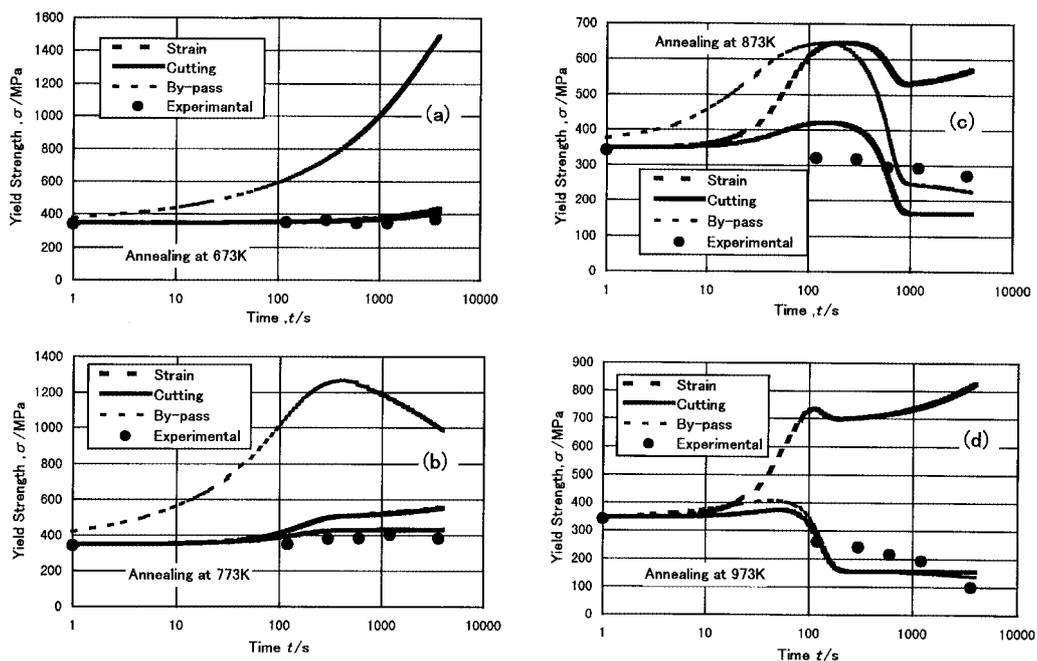


図4 各種温度条件 (673 K (a), 773 K (b), 873 K (c) ならびに 973 K (d) にて等温時効した際の降伏応力計算結果  
Calculated yield strength during isothermal aging at (a) 673 K, (b) 773 K, (c) 873 K and (d) 973 K.

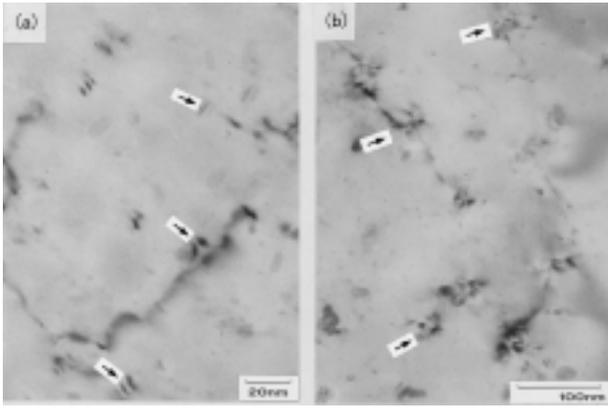


図5 各種条件, (a) 773 Kで3.6 ks, (b) 973 Kで3.6 ksで時効処理を行った後, 15%冷間圧延を行ったEFTEC64の透過電子顕微鏡組織  
Transmission electron micrographs in EFTEC64 alloy, cold rolled at 15% reduction after (a) aged at 773 K for 3.6 ks and (b) aged at 973 K for 3.6 ks.

の移行によってもたらされるとして解析したが, むしろ時効曲線における時効段階とは関係なく, 析出相の分布状態から考えられる各析出硬化メカニズムにおいて析出強化量を考慮して得られる理論降伏応力の最小値に基づき強度特性が決定されると考えたほうが妥当である。析出相サイズは加熱温度に対する依存性が大きい, Cu-Cr合金の析出強化の特徴として, 低温領域ではひずみ強化若しくはせん断強化が起こり, 高温領域では, 比較的初期段階よりパイパス機構による強化が起こる傾向にあると考えられる。

計算結果の定量的妥当性を評価するために, 各温度域で最小降伏強さを示す強化メカニズムによる計算値と実験値を比較して図6に示す。なお, 673 Kから873 Kまではせん断強化計算値を採用し, ひずみ強化とせん断強化の計算値が交差している973 Kでは実測値と相当する時間域で降伏強さの小さいパイパス機構の計算値を用いた。各温度域ともに強度変化に対応が見られる。長時間側において, 実験値よりも計算値のほうが早期に降伏強さが低下する傾向が見られるが, 析出, 組織計算における計算結果が実測値よりも短時間側で増大する傾向が見られたことに関係していると考えられる。横軸に計算によって得られた降伏強さの値を取り, 縦軸に実験的に測定した降伏強さの値をプロットすると図7のようになり, 相関が見られる。以上のように本研究の結果, モデル計算による降伏強度の予測が十分可能になったと考えられる。

#### 4.2 強度特性予測モデルによる定量的解析

高温側で計算結果よりも実験結果のほうにおいて再結晶が進み難いが, 低温側ではその逆の傾向にあり, 計算結果と実際の挙動と若干相違が見られる理由としては, 再結晶界面と析出相との相互作用が, 今回取り扱ったモデルよりも複雑であることが考えられる。筆者ら<sup>18)</sup>は, Cu-Cr-Sn系であるEFTEC64合金において, 再結晶界面と析出相の相互作用には, 析出相と母相の間の界面の結晶学的構造並びにミスフィットひずみに関係していることを示した。今回のモデルにおいて, 式(1)に示したように析出相と母相の界面構造によらず, 析出相のサイズ分布のみで析出相による粒界ピンニング効果が決定するという取り扱いをしたが, 実際には, 析出相とマトリックスの界面エネ

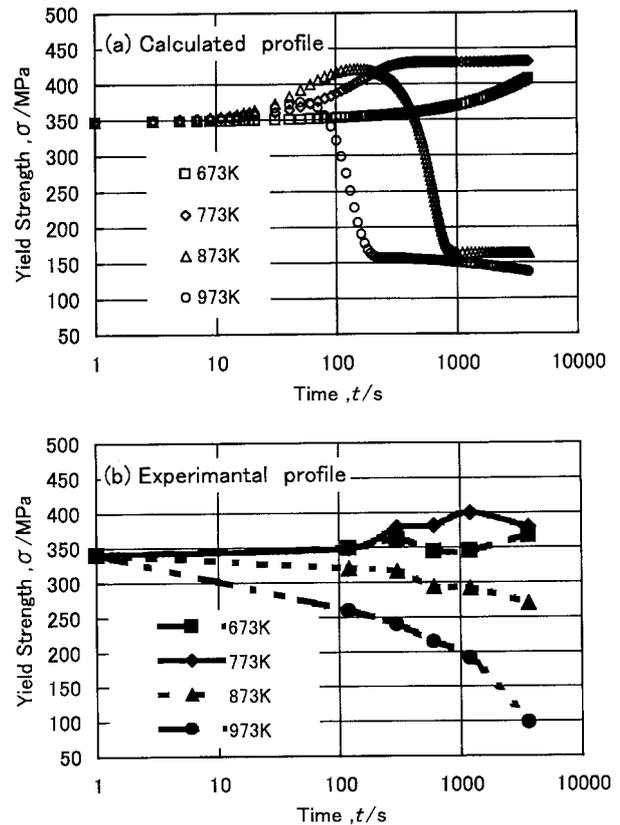


図6 EFTEC64において各種温度で等温焼鈍した際の降伏応力変化, (a) 計算結果, (b) 実験結果  
Yield strength changes during annealing process at various temperature in EFTEC64 alloy. (a) Calculated profiles, (b) experimental profiles.

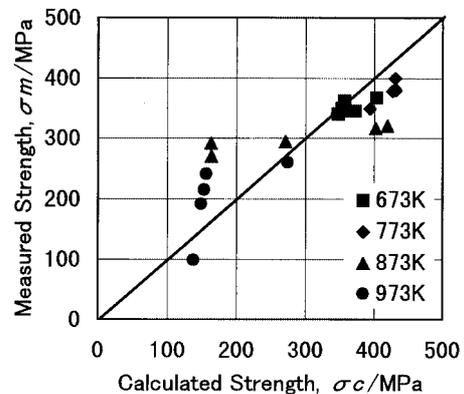


図7 実験ならびに計算によって得られた降伏応力の対応関係  
Relationship between experimental and calculated results of yield strength in EFTEC64 alloy.

ルギー変化の寄与, つまり, 化学的界面エネルギー  $\Delta S_c$  と界面ミスフィットエネルギー  $\Delta S_e$  を考慮する必要がある。低温側で生成した析出相に作用する実際の効果として, 再結晶により化学的界面エネルギーが増加する一方, 界面ミスフィットエネルギーは増加するため, 再結晶界面通過後の析出相界面エネルギー変化は, 相殺され, 小さくなるが, 高温側で生成した析出相では界面ミスフィットは開放され, そのエネルギー寄与は小さくなると考えられる。したがって, 再結晶界面を析出相がピンニングする場合の効果  $G_p$  は式(1)において取り扱っている

項,  $3f\gamma/2r_{\text{coh}1}$  を以下に示す式 (27) に置き換え考慮する必要があると考えられる。

$$G_p = 3f\gamma/2\{1 + \Delta S/\gamma\}r_{\text{coh}1} \quad (27)$$

ここで  $\Delta S$  は  $\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_e$  で表される。式 (27) の定量的な取り扱いは今後の課題となる。

#### 4.3 組織, 特性予測モデルの多段工程への適用について

モデル計算結果を計算結果と対応させるために実施した今回の実験では, 溶体化状態にある材料を冷間加工し, 焼鈍を行う場合を取り扱ったが, 実際には, 析出相の存在する材料に, 更に冷間加工と焼鈍が施される場合もあり, 析出相と冷間加工により導入される転位の相互作用についてモデルに取り込む必要がある。これらをモデル化する場合には, 冷間加工により導入された転位密度と転位の移動距離を計算し, 析出相分布密度から, 転位と析出相が相互作用を起こす確率を求め, 析出物の非整合化率を計算する必要があると考えられる。その場合, あるすべり面上に存在する転位間距離  $l_d$ , とすべり面上での析出物分布密度  $n_p$  を定義する必要があり, それぞれ, 式 (28), (29) で表される。

$$l_d = d_s / (\rho \cdot n_s) \quad (28)$$

$$n_p = 2 \cdot r_{\text{coh}1} \cdot N_{\text{coh}1} \quad (29)$$

ここで,  $d_s$  はすべり面間隔である。なお,  $n_s$  はマトリックスのすべり系の数であり, 銅は fcc 構造のため 6 となる。加工ひずみによって, 転位がすべり面をスイープする面積率が  $x/l_d$  となり, 析出相の非整合化率として計算される。 $x$  は転位移動距離であり, 3.1 節にて示した Sevillano<sup>13)</sup> の関係から求められる。更に,  $n_p$  とかけ合わせることで, 加工によって非整合化した析出物分布密度  $N_{\text{inc}}$  を求めることができる。

$$N_{\text{inc}} = 2k_e \cdot \varepsilon \cdot m \cdot \rho \cdot n_s \cdot r_{\text{coh}1} \cdot N_{\text{coh}1} / d_s \quad (30)$$

冷間加工後の焼鈍過程における析出計算では, 式 (30) の関係を利用して, 再結晶界面の移動により非整合した析出相の分布状態に, 更に冷間加工により非整合化した析出相の分布状態を加え合わせた状態変数を用いることになる。強度計算においても析出相界面構造の変化にとまない析出強化のメカニズムも変化するため, 同様にして変数変換を行う必要がでてくる。

また, 実用材料での析出型合金組織制御においては, 中間工程にて部分再結晶処理を行う場合がある。その場合, 局所的分割した組織モデルにより計算することも可能であるが, 計算が非常に煩雑となる。実際の材料では, その後の冷間加工によりマトリックス組織の均一化が進んでいくことから, 析出相分布状態は前工程の計算結果を初期値として取り扱い, モデルの単純化にはマトリックスの組織状態, つまり転位密度や結晶粒度を平均化して取り扱うことが有効であると考えられる。実験による検証は今後の課題となる。

## 5. 結論

析出・組織予測モデルに基づいて銅合金組織状態を予測し, さらにその結果に基づき強度特性を力学的に予測する手法について検証を行い, 以下の結論を得た。

(1) 析出型銅合金の強度特性を 1) 加工硬化, 2) 析出硬化, 3) 結晶粒微細化強化, 4) 固溶強化の各強化要因に分離し, それぞれを再結晶部及び未再結晶部に対して計算し, 更に複合則を用いて平均降伏強さを求める計算方法について基本的な考え方を

を提案した。更に, 各種文献データ及び実測値に基づき, 析出強化, 結晶粒微細化強化, 固溶強化計算に必要なフィッティングパラメータを決定し, 組織的パラメータより定量的に強度特性値を得ることが可能となった。

(2) 冷間加工・焼鈍過程における Cu-Cr 合金の降伏強さと析出・組織モデルによって求められる組織的パラメータに基づく計算降伏強さとの比較を行い, 673 K から 773 K ではせん断 (cutting) 機構もしくはひずみ強化機構による計算値が実測値と一致し, 873 K ではせん断 (cutting) 機構のみが一致し, 973 K ではパイパス機構で計算した結果に対応していることを見出した。降伏強度が最小となる強化機構が作用すると考えると, 673 K から 873 K まではせん断 (cutting) 機構, 973 K 付近ではパイパス機構による析出強化が起こっていると推定された。

(3) 析出強化機構を組織観察結果から推定した結果, 773 K 近傍では, せん断 (cutting) 機構, 973 K ではパイパス機構が作用していると考えられ, 強度計算結果との対応が見られた。したがって, 本モデルによる製造プロセス過程での強度特性予測が可能と考えられる。

## 謝辞

本研究の推進にあたって, 東京工業大学大学院 神尾彰彦名誉教授, 里達雄教授に多くの御助言を頂きましたことにつきまして厚く御礼申し上げます。また, 金属カンパニー並びにメタル総合研究所の方々に甚大なる御協力を頂いたことに感謝いたします。

## 参考文献

- 1) A.J.Ardell: Met. Trans. A, 16( 1985 ), 2131-2165
- 2) K.Matsugi, Y.Murata, M.Morinaga, N.Yukawa: Superalloys 1992, ed. by S. D. Antolovich et al., The Minerals, Metals & Materials Society,( 1992 ), pp.307-316
- 3) H.Fujiwara, T.Sato, A.Kamio: Mat. Trans. JIM, 40( 1999 ), 146-151
- 4) J.M.Lifshiz, V.V.Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, 19( 1961 ), 35-45
- 5) J.S.Langer, A.J.Schwartz: Phys. Rev. A, 21( 1980 ), 948-958
- 6) A.Seeger: Handbucher Physik, Ed. by S.Flugg, Springer Verlag, ( 1958 ), pp.41-82
- 7) V.Gerold, H.Haberkorn: Phys. Status Solidi, 16( 1966 ), 675-685
- 8) Guyot: Phil. Mag., 24( 1971 ), 987-993
- 9) L.M.Brown: Proc. 5th Conf. on the Strength of Metals and Alloys, eds. P.Haasen et al., Pergamon Press,( 1979 ), pp.1551-1583
- 10) J.L.Strudel: Physical Metallurgy II, Ed. by R.W.Cahn, P.Haasen, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam,( 1983 ), pp.1421-1486
- 11) N.J.Petch: J. Iron Steel Inst., 173( 1953 ), 25
- 12) R.Labusich: Acta Met., 20( 1972 ), 917
- 13) J.G.Sevillano, P.Van Haute and E.Aernoud: Press in Materials Science, ed. by Christian, Haasen and Masalski, Pergamon Press, Oxford, 25( 1981 ), pp.69-85
- 14) L.E.Murr, F.I.Grace: Trans. AIME, 245( 1969 ), 2225-2235
- 15) S.Yamane, H.Okamoto, K.Hirao, H.Fujita, S.Tabata: Journal of The Japan Copper and Brass Research Association, 16( 1977 ), 83-97
- 16) R.L.Fleischer: Solid Solution Hardening( The Strengthening of Metals, Ed. by D.Peckner ), Reinhold,( 1964 ), pp.93-112
- 17) U.F.Kocks: Met. Trans., 1( 1970 ), 1121-1143
- 18) H.Fujiwara, T.Sato, A.Kamio: J. Japan Inst. Metals, 8( 2000 ), 641-650