Cu-Ni-Si 系合金におけるCr 添加による結晶粒微細化技術の開発

Development of Grain Refinement Technique Using Cr Addition in Cu-Ni-Si Alloys

廣瀨 清慈* Kiyoshige Hirose

概要 Cu-Ni-Si系(コルソン)合金における,溶体化温度,結晶粒径,強度及び曲げ加工性の関係 を調べた。溶体化において粒界上のNi₂Si系析出物の固溶に伴い,結晶粒径の粗大化が進行する。Ni 及びSiの溶質濃度が高濃度の場合には,結晶粒径の粗大化により,曲げ加工時に粒界での破壊が起 こり曲げ加工性が劣化する。しかしながら,Crを微量に添加することによってNi-Si-Cr化合物及び Cr₃Siを析出させ,それら化合物によって粒界をピン止めすることで結晶粒を微細に制御したままで の溶体化処理を可能にした。Cr添加による結晶粒制御技術の開発により,高濃度のコルソン合金に おいて良好な曲げ加工性と強度向上の両立を達成したEFTEC[®]-98S合金を開発した。

1. はじめに

携帯電話やパーソナルコンピュータなど家電製品の小型化・ 高性能化により,使用される電子部品も小型化が進行している。 それに伴い,電子部品材料としての銅合金条には従来以上に強 度,導電率,耐応力緩和特性及び曲げ加工性などの特性が要求 されている。また,有害元素による環境への影響を考慮した合 金元素の選定も求められている。それらの要求特性を満たす銅 合金として,Cu-Ni-Si系合金(コルソン合金)が近年着目され, 強度と曲げ加工性を改善する研究¹⁾⁻⁵⁾が報告されるとともに, コネクタ部材への適用が進められている。当社ではEFTEC-97 の開発⁶⁾を行い市場の要求に応えてきた。しかしながら,上述 の銅合金に対する市場要求の高まりに応えるためには,強度及 び曲げ加工性向上する更なる金属組織制御が必要である。

コルソン合金は、時効処理によりNi₂Si化合物を合金内部に 析出させて強化する時効硬化型合金である。図1にNi濃度に 対して、748 K、2時間の時効処理を施した後の引張強さを示す。 この際にSi量はNi₂Siの化学量論組成になるように添加してい る。EFTEC-97は2.3 mass%のNiを含有する合金であるが、 それに対して溶質濃度を高めると引張強さの向上が観察され る。図2に2.3 mass%Niの合金と3.75 mass%Niの合金の TEM析出組織を示す。図2(a)で示す2.3 mass%Ni合金に対 して、(b)で示す3.75 mass%Ni合金のほうが析出量が増加し て高密にNi₂Siが分散されていることが分かる。このように、 コルソン合金において高濃度化は強度向上の有効な手段であ る。

時効処理においてNi₂Si化合物を微細析出させるためには高 温での溶体化処理が必要であるが,溶体化処理時には銅母相の 再結晶が並行して起こるため,コルソン合金では再結晶処理と



図1 Cu-Ni-Si 系合金における Ni量と時効処理後の引張強さ の関係 (748 K, 2時間の時効) Relationship between Ni composition and tensile strength in aged Cu-Ni-Si alloys (at 748 K, for 2 hr aging).



図2 コルソン合金における 748 K, 2時間の時効処理後の TEM 組織 (a) 2.3 mass% Ni, (b) 3.75 mass% Ni TEM blight field images of Colson alloys aged at 748 K for 2 hr. (a) 2.3 mass% Ni, (b) 3.75 mass% Ni.

^{*} 研究開発本部 メタル総合研究所

溶体化処理を同時に行うことが通常である。著者らはこの溶体 化処理時に形成された再結晶組織,特に結晶粒径がコルソン合 金の機械的性質に与える影響を詳細に検討して,溶質が高濃度 である場合には結晶粒径の影響が顕著であることを明らかにす るとともに,コルソン合金の結晶粒径の粗大化を抑制すると同 時に強度を向上させる手法として,Crの微量添加による結晶 粒制御法を開発したので報告する。

2. 実験方法

表1に示す組成の合金を大気炉にて溶製して試料に供した。 以下試料名は表1に表記したようにAlloy-1, Alloy-2及び Alloy-3と表記する。Alloy-1はEFTEC-97相当の合金である。 Alloy-2はAlloy-1に対してNi及びSi濃度の水準を変化させた 合金であり、Alloy-3はAlloy-2に対してCrを0.2 mass%添加 したことを特長とする合金である。各試料は熱間圧延後、冷間 圧延を行い厚さ0.15 mmの薄板とした。それらをソルトバスに て1023~1183 K, 15 sの溶体化処理を施し、直ちに氷水中に 焼入れた。その後Ar雰囲気にした環状炉にて748 K, 2時間の 時効処理を施した。機械的特性の調査には、試験片はJIS-5号 を用いクロスヘッド速度を10 mm/minで引張試験を行った。 導電率測定には、293 Kの恒温浴中にて4端子法を用いて行っ た。また、曲げ加工性評価として、日本伸銅協会技術標準 (JBMA-T307)に準拠した90°W曲げ試験を,最終圧延方向に 平行曲げ(GW曲げ)及び圧延方向に垂直曲げ(BW曲げ)を各 試験片幅にて行い、各曲げ方向における限界曲げ半径・板厚比 率*R*/*t* (MBR) を求めた。また,各製造段階において,光学顕 微鏡, SEM 及び TEM にてミクロ組織観察を行った。結晶粒径 の測定は、IIS H0501の切断法に従い行った。

Chemical composition of specimens (mass ///).							
	Ni	Si	Zn	Sn	Mg	Cr	Cu
Alloy-1	2.31	0.53	0.49	0.15	0.10	-	Bal.
Alloy-2	3.72	0.87	0.49	0.16	0.10	-	Bal.
Alloy-3	3.72	0.87	0.49	0.15	0.10	0.2	Bal.

表1 供試材の化学組成(mass%) Chemical composition of specimens(mass%)

結果及び考察

3.1 溶体化温度が及ぼす結晶粒径と機械的性質への影響

図3にAlloy-1及びAlloy-2における溶体化温度に対する結 晶粒径変化を示す。Alloy-1及びAlloy-2のどちらにおいても、 ある温度から結晶粒径が粗大化することが観察された。図4に は、Alloy-2の結晶粒径が粗大化する前後の温度、1138 K及び 1173 Kで溶体化処理を行った際のTEM組織を示す。図4(a) で示す1138 Kでは粒界上にNi₂Si析出物が多く残存しているの に対し、図4(b)で示す1173 Kでは粒界上にはほぼ析出物は存 在しておらず母相に固溶していることが観察された。このこと から、粒界に存在する析出物の固溶に伴い結晶粒径の粗大化が 進行することが分かった。



図3 Alloy-1 及び Alloy-2 における溶体化温度に対する結晶 粒径変化 Changes in mean grain size of Alloy-1 and Alloy-2, solution heat treated at various temperatures.



図4 各温度における溶体化処理後の Alloy-2 の TEM 明視野像 (a) 1138 K, (b) 1173 K TEM bright field images of solution heat treated Alloy-2, (a) at 1138 K and (b) at 1173 K.

Alloy-1は1073 K及び1093 K, Alloy-2は1138 K及び1163 K で溶体化処理を施した後, 748 Kで2時間の時効処理を施した。 いずれの合金においても平均結晶粒径が約10及び20 µmの2 水準に異なる組織を得た。その後時効処理を施すと, **表2**に示 す特性が得られた。表2に記述したように,結晶粒径が10 µm 程度のものには「S」を結晶粒径が20 µm程度のものには「L」を 接尾に付加し,以下「Alloy-1-S」のように呼称する。高濃度で ある Alloy-2は Alloy-1に対して,引張強さが100 MPa以上高

表2 748 K, 2時間の時効処理後の Alloy-1 と Alloy-2 の機械 的特性 Mechanical properties of Alloy-1 and Alloy-2 aged at

748 K for 2 hr.

A 11 .	0	Mean grain size	Tensile strength	0.2% proof stress	M.B.R.	
Alloy	Sumx	μm	MPa	MPa	M.E GW 0 0 0.8 1.3	BW
Alloy Suffix Alloy-1 S L Alloy-2 S L	S	9	717	563	0	0
	21	723	540	0	0	
Alloy-2	S	10	823	646	0.8	0.6
	L	20	852	665	1.3	1.0

い。また,各合金で溶体化温度による違いを比較すると,高温 で溶体化処理を施したL材のほうが引張強さで10~30 MPa程 度高くなる。これは高温での溶体化処理の方が,より固溶溶質 量が増加したためだと考えられる。Alloy-2の場合L材は引張 強さが向上する一方で,最小曲げ半径(MBR)は大きくなり曲 げ加工性が劣化した。Alloy-1の場合,90°W曲げの範囲内では, 曲げ加工性にS材とL材間には有意差がなかった。

図5(a) にAlloy-1-Sの,図5(b) にAlloy-1-Lの*R*/*t*=0にお ける曲げ部断面ミクロ組織を示す。図5(a)に示すAlloy-1-S,(b) に示すAlloy-1-Lではどちらにも表面しわが形成されているが, Alloy-1-Sの方がAlloy-1-Lと比較してしわが細かいことが観察 された。図5(c) にAlloy-2-Sの,図5(d) にAlloy-2-Lの*R*/*t* =0.6における曲げ部断面ミクロ組織を示す。結晶粒径が小さい Alloy-2-Sではしわが細かい。また,Alloy-2-Lではしわ部から 割れが生じていること,また表面近傍の結晶粒界に沿って割れ が生じていることが観察(図中矢印箇所)され,Alloy-2におい て結晶粒径が大きい場合には,粒界での割れが顕著になること が分かった。

図6(a)~(d)にAlloy-1-S, -L及びAlloy-2-S, -Lの引張試 験後の破断部断面ミクロ組織を示す。試料外部に縁取られて観 察される部分は,研磨時における端部のダレを抑制するために 引張試験後に附与したニッケルめっきであり,試料のミクロ組 織とは関係ないことを注意しておく。結晶粒径が小さいAlloy-1-S及びAlloy-2-Sでは各粒で均一に変形が進行し破断に至っ ているのが観察された。結晶粒径が大きいAlloy-1-L及び Alloy-2-Lの場合,1つの結晶粒内でせん断帯が強く発達して いる様子が観察された。また,Alloy-2-Lでは,これに加えて 矢印で示すような粒界にそっての破壊が顕著になっていること が観察された。

Alloy-2における曲げ加工性の結晶粒径依存性を次のように 考察した。曲げ加工時に材料に加わる変形を各結晶粒が担う際, 1つの粒で担う変形量は結晶粒径に依存すると考えられる。す なわち,結晶粒径が大きい場合には1つの結晶粒径で担う変形 量が大きいため,結晶粒内でのせん断変形が進行し,せん断帯 が強く発達する。析出量が多く母相の強度が高いAlloy-2では 母相と比較し脆弱な粒界への応力集中が顕著となり粒界での割 れが生じ易い状況が形成され,結晶粒径が大きい場合に粒界割 れが発生して曲げ加工性が劣化する。母相の強度が高くても結 晶粒径が小さい場合には,1つの結晶粒での変形が小さくせん 断帯の発達が抑えられ,また,粒界への応力も分散されるため, 曲げ加工性を良好に維持できると考えられる。

上述のように,良好な曲げ加工性を得るためには結晶粒径を 小さく維持する必要があり低温で溶体化処理を行う必要がある ことが分かる。その一方で,良好な強度を得るためには高温で 溶質を十分固溶させる必要がある。すなわち,曲げ加工性と強 度に対して,溶体化温度の選択は相反する特性を加味して行わ ざるを得ない。強度と曲げ加工性の両立には溶体化温度におけ る結晶粒成長抑制技術の開発が必要である。

溶体化時における結晶粒径の粗大化を抑制する方法として、 溶体化温度で固溶してしまうNi₂Si化合物の代わりに、それ以上 の温度においても安定に存在する化合物を粒内に配置し粒界移 動を、いわゆるZenerピン止め効果7)により抑制する手法が期待



図5 W曲げ頂点部断面ミクロ組織(BW曲げ) (a) Alloy-1-S R/t=0, (b) Alloy-1-L R/t=0, (c) Alloy 2-S R/t=0.6 and (d) Alloy 2-L R/t=0.6 (矢印はクラック) Cross sectional images at bended area of alloys after W bending tests. (BW bending) (a) Alloy-1-S at R/t=0, (b) Alloy-1-L at R/t=0, (c) Alloy-2-S at R/t=0.6 and (d) Alloy-2-L at R/ t=0.6. (Arrows show small cracks.)



図6 引張試験後の破断部断面ミクロ組織 (a) Alloy-1-S, (b) Alloy-1-L, (c) Alloy-2-S, (d) Alloy-2-L (矢印はクラック) Cross sectional images at fractured area of alloys after tensile tests. (a) Alloy-1-S, (b) Alloy-1-L, (c) Alloy-2-S and (d) Alloy-2-L. (The arrow shows a small crack.)

できる。それらの可能性として, Crを添加した結果を次項に示す。

3.2 Cr添加が結晶粒成長に及ぼす影響

Cr添加が結晶粒成長に及ぼす影響を調べるためにAlloy-3に おける溶体化温度と結晶粒径の関係を比較時のAlloy-2と併せ て図7に示す。Alloy-2では1150 K付近から高温になるに従い 著しく結晶粒径が増大したのに対して、Alloy-3では結晶粒径 の粗大化がより高温まで抑制されていることが明らかになっ た。このことからCrの添加が母相の結晶粒成長を抑制してい ることが示された。

Crの添加により結晶粒成長に相違が生じる要因を解明する ため、溶体化処理直後のサンプルについてTEM観察を行った。 Alloy-3の溶体化後の試料におけるTEM組織を図8に示す。図 8(a)で示した溶体化温度が1138 Kの場合、Alloy-2の場合と 同様に粒界上にはNi-Si系析出物が存在し、これらが粒界をピ ン止めしている様子が観察される。1173 KにおいてはAlloy-2 ではほぼ粒界上の析出物が固溶していたのに対して、Alloy-3 では図8(b)に示すように、粒界上に析出物が存在し、ピン止 め効果を発揮して結晶粒径を微細に保っていることが観察され た。図9に1173 KにおけるAlloy-2の別視野での粒界近傍の拡 大組織を示す。矢印で示した粒界上のサブミクロンサイズの析 出物のEDXスペクトルを併せて示す。これら粒界上の析出物 は図9(a)で示すCr,Si及びNiから成る化合物及び図9(b)で示 すCr及びSiからなる化合物であることが分かった。定量分析 の結果では図9(a)の3元の化合物はNi及びSiを主とする化合 物に僅かなCrを含有する化合物でありNi₂Siの組成に近い。た だし、厳密な化学量論組成までは明らかにできていない。図9 (b)の2元化合物はCr₃Siであった。析出物の数はNi, SiにCr



図7 Alloy-2及び Alloy-3における溶体化温度に対する結晶 粒径変化

(a)

Changes in mean grain size of Alloy-2 and Alloy-3, solution heat treated at various temperatures.



を含有する3元化合物の方がCr₃Siに比べて多数を占める。

これらCrを含有する析出物らはNi₂Siの固溶温度以上でも安 定に存在して、粒界をピン止めする効果があることが示された Alloy-3がAlloy-2と比較してより高温まで結晶粒の粗大化が 抑制されるのは、Cr添加によりCrを含有する析出物が形成さ れ、それらがNi₂Siの固溶温度以上の高温まで粒界のピン止め 効果を発揮するためである。

Alloy-3の溶体化を1163 Kで行った後,748 Kで2時間の時 効処理した試料の機械的性質を表3に示す。結晶粒径は約 10 µmを呈した。Alloy-3の引張強さは表2で示した Alloy-2-S と比較して30 MPa程度高いが,曲げ加工性はほぼ同等の曲げ 加工性を呈し,強度及び曲げ加工性のバランスに優れることが



図8 各温度における溶体化処理後のAlloy-2のTEM 明視野像, (a) 1138 K, (b) 1173 K TEM bright field images of solution heat treated Alloy-2, (a) at 1138 K and (b) at 1173 K.



100 1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 10.00 keV

図9 1173 K にて溶体化した Alloy-2の TEM 明視野像及びEDX スペクトル (図中矢印①及び②) (a) Ni-Si-Cr 化合物, (b) Cr-Si 化合物 TEM bright field image of Alloy-2 solution heat treated at 1173 K, and EDX spectrum of a compound on grain boundary (allowed as ① and ②). (a) Ni-Si-Cr compound and (b) Cr-Si compound.

200

分かった。Crの添加によって析出硬化を十分に得るためによ り高温での溶体化選択した場合に,結晶粒径を微細に維持する ことができ,その結果曲げ加工性と時効強度の両立を達成した。

この微量添加元素による結晶粒微細制御技術^{8.9)}を適用し, 小型コネクタ用高性能銅合金EFTEC-98S¹⁰⁾及び自動車載小 型端子用コネクタFAS-820を開発した。

表3 748K, 2時間の時効処理後の Alloy-3の機械的特性 Mechanical properties of Alloy-3 aged at 748 K for 2 hr.

alloy	Mean grain size	Tensile strength	0.2% proof stress	M.B.R.	
	μm	MPa	MPa	GW	BW
Alloy-3	10	854	667	0.8	0.6

4. おわりに

コルソン合金における,溶体化温度,結晶粒径,強度及び曲 げ加工性の関係を調べた。またCrを添加した合金を作製し, 結晶粒成長に与える影響を調べた。その結果次の結論を得た。

- (1) 粒界上のNi₂Si系析出物の固溶に伴い、結晶粒径の粗大 化が進行する。Ni及びSi濃度が高濃度になるに従い、 結晶粒径が曲げ加工性に及ぼす影響は顕著になり、結晶 粒径が粗大な場合に曲げ加工性が劣化する。
- (2) Alloy-2において結晶粒径が粗大な場合には、曲げ加工 時の変形を各結晶粒当たりの担う量が増加し、粒界への

応力集中が増加することにより粒界割れが顕著なると考 えられる。

- (3) Cr添加によって、再結晶時の結晶粒の粗大化を抑制される。それはNi-Si-Cr化合物及びCr₃Siが析出し、固溶 温度よりも高温で存在して、粒界のピン止め効果を発揮 するためと考えられる。
- (4) Cr添加により、結晶粒径を小さく制御したまま高温での溶体化処理が可能となるため、良好な曲げ加工性を維持しながら時効強度を向上させることができる。

参考文献

- 永吉弘樹,西嶋文哉,渡邊千尋,門前亮一,原利久:日本金属 学会誌,70 (2006),750.
- 2) 伊藤吾朗, 鈴木駿亮, 佟 慶平, 山本佳紀, 伊藤伸英:銅と銅合金, 45 (2006), 72.
- 3) 狩野宏和,里達雄,廣瀨清慈,江口立彦:銅と銅合金,45 (2006), 115.
- 4) 廣瀨清慈, 江口立彦: 銅と銅合金, 45 (2006), 120.
- 5) 廣瀨清慈, 江口立彦: 銅と銅合金, 46 (2007), 21.
- 6) 字佐見隆行,平井崇夫,栗原正明,大山好正,江口立彦:古河 電工時報,107 (2001),58.
- 7) C.Zener: Trans. AIME, 175 (1948), 151.
- 8) 特許公報 特許第3977376号
- 9) 公開特許公報 特開 2006-265731
- 10) 古河電工時報, 119 (2007), 29.