

## [ 論文 ]

## Cu-Ni-Al合金における加工軟化および低温焼鈍硬化

島根大学 材料エネルギー学科 千 星 聡\*  
茨城大学 大学院理工研究科 佐 藤 成 男  
DOWA メタルテック株式会社 金属加工事業部 磐田技術センター 笠 谷 周 平  
DOWA メタルテック株式会社 金属加工事業部 磐田技術センター 兵 藤 宏

Deformation Softening and Low-Temperature Anneal Hardening  
for Cu-Ni-Al Alloys

Faculty of Materials for Energy, Shimane University Satoshi Semboshi  
Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University Shigeo Sato  
Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co., LTD. Shuhei Kasatani  
Technology Center, Metal Processing Business Unit, DOWA METALTECH Co., LTD. Hiroshi Hyodo

(Received March 11, 2024 ; Accepted May 24, 2024)

The strength for Cu-20 at.% Ni-6.7 at.% Al alloys is increased by age-hardening, and then adjusted by softening during cold-rolling, and abnormal hardening during annealing at a low temperature. In this study, the mechanism of the deformation softening and anneal hardening at a low temperature for the alloys was investigated using transmission electron microscopy, resistivity measurement, and neutron beam diffraction. During aging procedure, fine coherent  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles with the ordered L1<sub>2</sub> structure were precipitated in the  $\alpha$ -Cu matrix, resulting in significant age-hardening. In an early stage of cold-rolling, the deformation hardening was occurred owing to increase of dislocations density. However, in a later stage of cold-rolling, the contribution of deformation hardening decreased because dislocations density was slightly decreased by dislocation annihilation. In addition, the contribution of the age-hardening by  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles was degraded due to disordering of the  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles, eventually causing to deformation softening. On annealing at a low temperature, the contribution of deformation hardening was similar with that before annealing, but age-hardening was recovered due to re-ordering of the  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles. Therefore, the combination of hardening by high-dense dislocations and the hard  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles resulted in an effective low-temperature anneal hardening ; e.g., an increase of approximately 100 HV in Vickers hardness after annealing at 475°C for 1 min.

**Keywords:** Cu-Ni-Al alloys, precipitates, cold-rolling, annealing, strength, microstructure

## 1. 緒言

スマートフォンなどの小型電子機器では、本体の薄肉化の要求に呼応して構成部品の高性能化が求められる。例えば、スマートフォンに組み込まれるばね板やリードフレームなどの導電部材では、小型化しても負荷や衝撃に耐久できる高強度銅合金が必要となる。現状では高強度銅合金として時効硬化型Cu-Be合金やCu-Ti合金が汎

用されるが、最近ではこれらと同等以上の強度特性をもつ時効硬化型Cu-Ni-Al合金も注目されている。先行研究では、Cu-20 Ni-6.7 Al (at.%) 合金を溶体化後に600°C前後で時効することによって $\alpha$ -Cu母相中にL1<sub>2</sub>構造 (fccの規則構造) をもつ球状 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (大きさ10~30 nm) が高密度に整合析出することが報告されている<sup>1)2)</sup>。これにより合金のビッカース硬さは300 HVを超す。更に、本合金では時効材を圧下率50%以上で強冷間圧延すると軟化 (所謂「加工軟化」) が生じるものの、強冷間圧延後に時効よりも低い温度で短時間の焼鈍を施すとビツ

\* 〒690-8504 島根県松江市西川津町1060  
Tel : 0852-32-6654  
E-mail : ssemboshi@smat.shimane-u.ac.jp

カーブ硬さが100 HV以上も増加する現象(所謂「低温焼鈍硬化」)が見られる<sup>3)</sup>。時効-冷間圧延-低温焼鈍の加工熱プロセスを最適化すれば、引張強さが1400 MPaを超える超高強度の薄板材を作製できる<sup>3)</sup>。

低温焼鈍硬化現象はCu-Au、Cu-Al、Cu-Ti、Cu-Ni-Siなど他の合金系でも発現する<sup>4)~7)</sup>。しかし、それらの合金では低温焼鈍による硬さ増分はせいぜい30~40 HVであり、Cu-Ni-Al合金での低温焼鈍硬化は特に顕著といえる。本合金における異常な低温焼鈍硬化の機構を把握することができれば、Cu-Ni-Al合金に対して最適な特性制御が可能になるだけでなく、他の銅合金での低温焼鈍硬化にも有意な情報を与えることができる。笠谷らは、Cu-20 Ni-6.7 Al (at.%)合金における加工軟化は冷間圧延によって $\alpha$ -Cu母相中の $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al粒子がせん断されて規則度が低下することに起因すると報告している<sup>8)</sup>。また、低温焼鈍硬化は $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alが再規則化することが要因の一つだと考察している。しかし、本合金の加工軟化および低温焼鈍硬化の機構はまだ定性的しか理解されておらず、現象解明には更に踏み込んだ見解が必要となる。そこで本研究では、時効-冷間圧延-低温焼鈍の作製工程にともなうCu-Ni-Al合金の強度変化を検証し、加えて、透過型電子顕微鏡観察や比抵抗率測定、中性子回折を用いた組織・構造評価によって、 $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alの規則度だけでなく、母相の組成や転位密度などを定量的に評価した。得られた知見より、加工軟化および低温焼鈍硬化現象の機構を議論した。

## 2. 実験方法

Cu-20 at.% Ni-6.7 at.% Al (以後、単にCu-20 Ni-6.7 Alと表記)合金の鋳塊を製造し、均質化、熱間圧延と冷間圧延にて厚さ0.3 mmの板材を準備した。この板材試料を溶体化して結晶粒径が約30  $\mu$ mの銅固溶体単相とした後、最高温度580°Cで時効した。更に冷間圧延(圧下率: 12~88%)、低温焼鈍(475°C, 1 min)の工程に供して厚さ0.035 mmの薄板材を作製した。

溶体化-時効-冷間圧延-低温焼鈍の工程に伴う強度変化をビッカース硬さ試験および引張試験にて評価した。試料の微細組織観察は透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いた。TEM観察用の試料は機械研磨およびバフ研磨で厚さ30  $\mu$ m程度にした後、イオンミリングにて薄膜化して作製した。転位密度は中性子回折ラインプロファイル解析により求めた。中性子線では、汎用のX線よりもビームの試料侵入領域が深く、薄板材試料内部からの結晶学的情報を検出できる。中性子回折はJ-PARC MLF、BL20 (iMATERIA)を利用した。直流四端子法(印可電流値: 0.5~1 A)にて試料の20°Cにおける比抵抗率( $\rho_{alloy}$ )を測定した。測定した $\rho_{alloy}$ から次のNordheim則を用いて $\alpha$ -Cu母相の組成を概算した<sup>2)</sup>。

$$\rho_{alloy} \approx \rho^{\alpha} = \rho_{Cu} + A_{Ni} C_{Ni}^{\alpha} (1 - v_{Ni} C_{Ni}^{\alpha} / 100) + A_{Al} C_{Al}^{\alpha} (1 - v_{Al} C_{Al}^{\alpha} / 100) \quad (1)$$

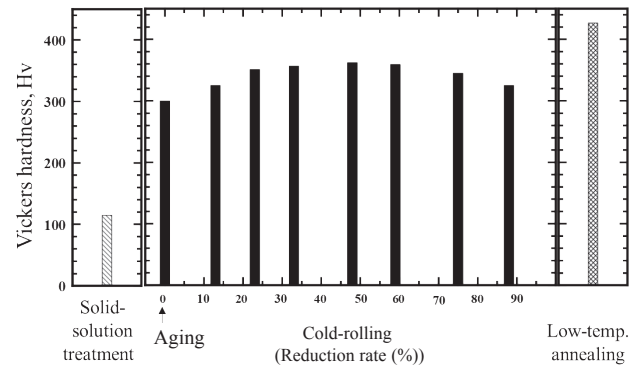


Fig. 1 Vickers hardness for Cu-20Ni-6.7Al alloys after solid-solution treatment, aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and annealing at low-temperature.

ここで、 $\rho^{\alpha}$ 、 $\rho_{Cu}$ は合金中 $\alpha$ -Cu母相および純銅の比抵抗率( $\rho_{Cu} = 1.724 \times 10^{-8} \Omega m$ )、 $A_{Ni}$ 、 $A_{Al}$ は係数(それぞれ $1.22 \times 10^{-8} \Omega m/at. \%$ 、 $1.25 \times 10^{-8} \Omega m/at. \%$ )、 $C_{Ni}^{\alpha}$ 、 $C_{Al}^{\alpha}$ は $\alpha$ -Cu母相中の固溶Ni、Al量(at.%)、 $v_{Ni}$ 、 $v_{Al}$ は補正係数(それぞれ0.003、0.045)である。式(1)では試料の比抵抗率 $\rho_{alloy}$ に及ぼす析出相( $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al)の影響は十分小さいとしている。時効にて $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alが化学量論組成で析出すると仮定すれば、時効後および冷間圧延後でも $C_{Ni}^{\alpha} / C_{Al}^{\alpha} = 3.0$ であるため、式(1)から $\alpha$ -Cu母相中のNiとAlの固溶量 $C_{(Ni+Al)}^{\alpha}$ が概算される。また、 $\alpha$ -Cuと $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alの格子定数は0.362 nm、0.359 nmであることから<sup>2)</sup>、析出相の体積分率も算出される。

## 3. 結果と考察

### 3.1 製造工程にともなう強度の変化

Fig. 1にCu-20 Ni-6.7 Al合金の溶体化材、時効材、冷間圧延材、低温焼鈍材のビッカース硬さを示す。溶体化材の硬さは116 HVであり、時効材では硬さは300 HVまで増加した(硬さ増分: 184 HV)。冷間加工にともない硬さは更に増加し、圧下率48%では362 HVに達した。しかし、それ以降の圧延では徐々に硬さが低下し、圧下率88%では325 HVとなった。圧下率88%の薄板材を475°C, 1 minの低温焼鈍に供すると硬さは101 HV増加して426 HVとなった。

Fig. 2にCu-20 Ni-6.7 Al合金の時効材、冷間圧延材、低温焼鈍材の公称応力-ひずみ曲線を示す。時効材を冷間圧延すると、圧下率48%までは降伏応力および引張応力は増加したが、それ以降の冷間圧延では僅かに低下し、圧下率88%では引張強度は1180 MPaとなった。その後の低温焼鈍には引張強度は1420 MPaに増加した。この強度変化はビッカース硬さの変化(Fig. 1)と整合する。

### 3.2 製造工程にともなう組織・構造の変化

Fig. 3に時効、冷間圧延初期(圧下率12%)、冷間圧延後期(88%)、低温焼鈍材のTEM暗視野像および電子回折図形(Selected Area Electron Diffraction: SAED)図形を示す。時効材ではSAED図形から $\alpha$ -Cu母相(fcc構造、

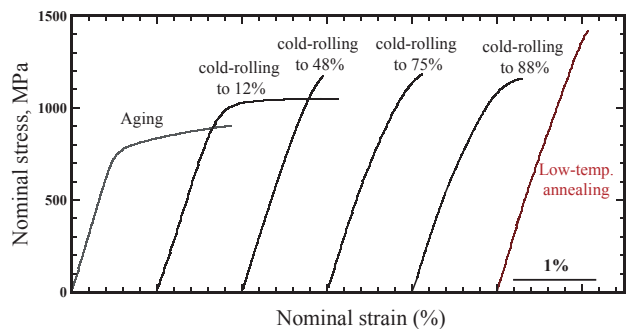


Fig. 2 Nominal stress-strain curves for Cu-20Ni-6.7 Al alloys after aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and annealing at low-temperature.

格子定数  $a = 0.362$  nm) に加えて、 $L1_2$  構造をもつ  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ( $a = 0.359$  nm) からの回折斑点がみられた (Fig. 3 (a)).  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折 100 (SAED 図形中○印) で結像された暗視野像では 10~20 nm の微細な  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が  $\alpha$ -Cu 母相中に分布していることが観察された。12% 冷間圧延材では、冷間圧延により  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が {111} 面上でせん断されていた (Fig. 3 (b))。これは、時効材での強化が  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al による粒子せん断機構によって起こるといふ報告と一致する<sup>8)</sup>。88% 冷間圧延材の SAED 図形では、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折斑点の輝度は弱まるため暗視野像での析出物の観察が難しくなった (Fig. 4 (c))。これは、88% 冷間圧延によって  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が

せん断されて規則度が低下したことを示唆する。低温焼鈍材では、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al からの規則格子回折斑点の輝度は再び強まった (Fig. 3 (d))。これは、低温焼鈍により  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の規則度が回復したためである。暗視野像ではせん断された  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が明瞭に観察された。

Fig. 4 には Cu-20 Ni-6.7 Al 合金溶体化、時効材、冷間圧延材、低温焼鈍材の比抵抗率 ( $\rho_{\text{alloy}}$ ) と、それから算出した  $\alpha$ -Cu 母相中の (Ni + Al) 固溶量 ( $C^{\alpha}_{(\text{Ni} + \text{Al})}$ ) を示す。溶体化材の  $\rho_{\text{alloy}}$  ( $34.9 \pm 0.6 \mu\Omega\text{cm}$ ) から求められる  $C^{\alpha}_{(\text{Ni} + \text{Al})}$  は 26.8 at.% であった。この値は、合金の公称組成 (26.7 at.%) とよく一致する。時効によって  $\rho_{\text{alloy}}$  は  $18.2 \pm 0.3 \mu\Omega\text{cm}$  に減少した。これは、時効に伴ない  $\alpha$ -Cu 母相中に  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al が 13.2 vol.% 析出して、 $C^{\alpha}_{(\text{Ni} + \text{Al})}$  が 13.0 at.% まで減少したことに対応する。冷間圧延すると比抵抗率は僅かずつ増加する傾向がみられた。これは冷間圧延中に転位の増殖および  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の再固溶 (擬固溶) が要因だと考えるが、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al が再固溶したとしてもその量は極僅かといえる。圧下率 88% 冷間圧延後に低温焼鈍を施すと  $\rho_{\text{alloy}}$  は  $17.2 \pm 0.7 \mu\Omega\text{cm}$  に減少した。これから換算される  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の体積分率は 14.4 vol.% である。これは、時効材での  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の体積分率 (13.2 vol.%) と比べて約 10% 増加に相当する。

Fig. 5 に Cu-20 Ni-6.7 Al 合金冷間圧延材、低温焼鈍材に対する中性子線回折線ラインプロファイル解析により求めた転位密度を示す。銅合金の溶体化材および時効材の転位密度は一般に  $10^{12} \sim 10^{13} / \text{m}^2$  程度である<sup>9)</sup>。本合

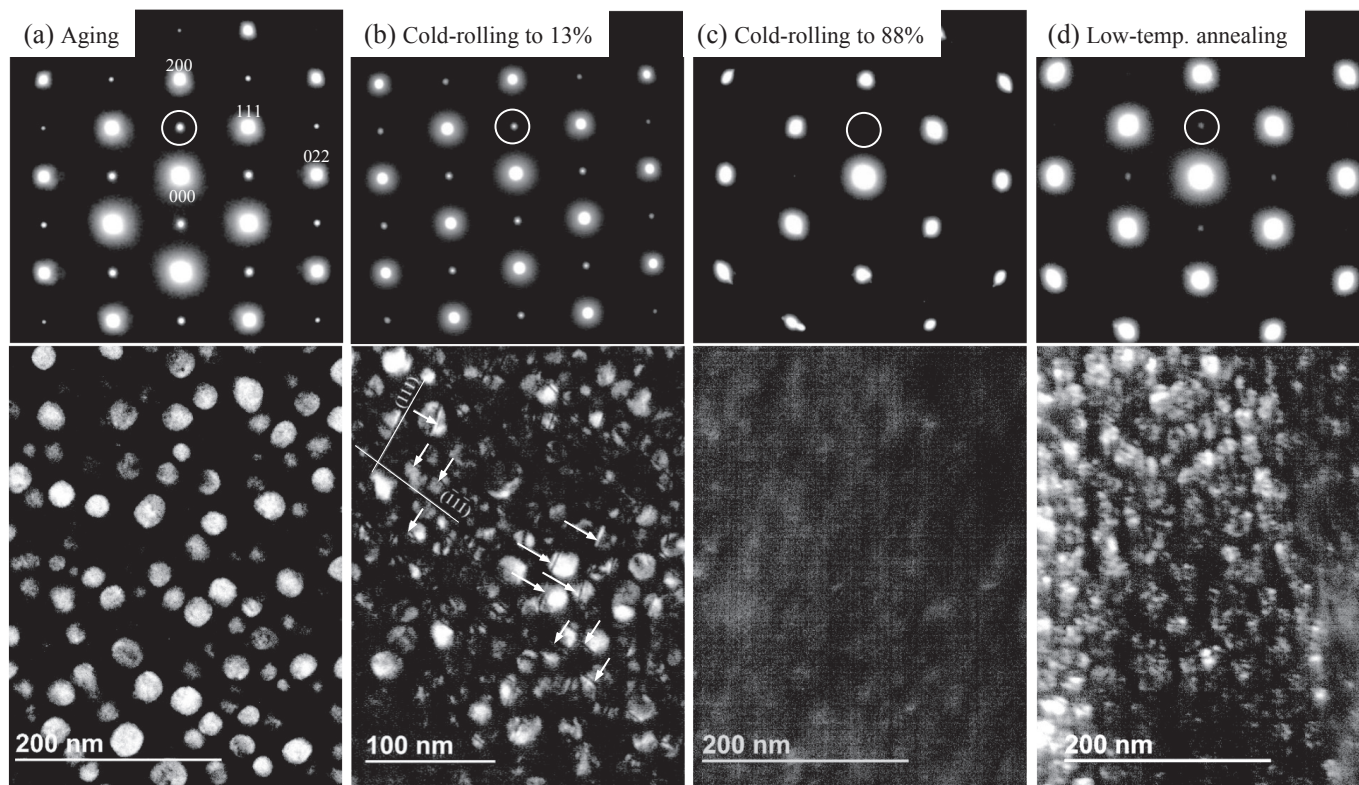


Fig. 3 Selected area electron diffraction and dark field (DF)-TEM images for Cu-20Ni-6.7Al alloys after aging (a), cold-rolling to 12% (b) and 88% (c), and annealing at low-temperature (d). The DF images were taken from super-lattice diffraction spot of 100 from  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, as marked by a solid circle. Shear tracks in  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al particles by cold-rolling were marked by arrows in (b).

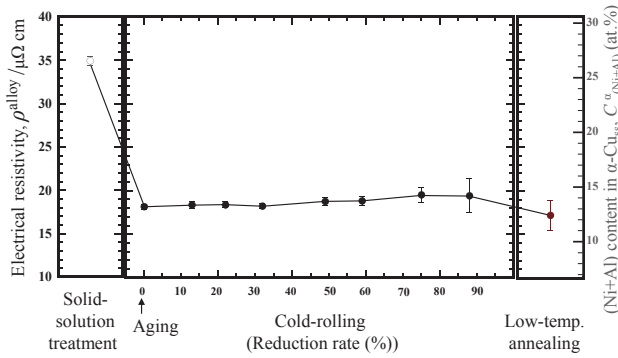


Fig. 4 Resistivity for Cu-20Ni-6.7Al alloys after solid-solution treatment, aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and aging at low-temperature. The right axis presents (Ni+Al) content in  $\alpha$ -Cu matrix calculated using eq. (1).

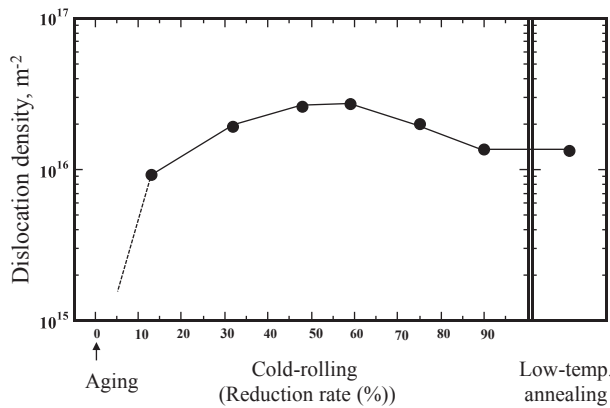


Fig. 5 Dislocation density for Cu-20Ni-6.7Al alloys after cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and aging at low-temperature, which were analyzed from neutron beam diffraction profile.

金では圧下率12%冷間圧延材で $0.93 \times 10^{16}/m^2$ と高密度の転位が導入された。その後の冷間圧延により転位密度は徐々に増加していき、圧下率58%で最大 $2.7 \times 10^{16}/m^2$ となった。しかし、それ以降の冷間圧延では転位密度が $1.4 \times 10^{16}/m^2$ まで緩やかに低下した。低温焼鈍では転位密度はほとんど減少しなかった。

中性子線回折にて、 $\alpha$ -Cu母相と $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al析出相からの基本格子回折の200と $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al析出相からの規則格子回折の100の積分強度比を評価した。これにより、圧延による集合組織の影響を受けずに $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al析出相の規則度および体積分率の程度を類推できる<sup>7)8)</sup>。 $\alpha$ -Cuと $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alの200回折ピークはほぼ同位置に現れるため $I_{200} = I_{\alpha-Cu}^{200} + I_{\gamma-Ni_3Al}^{200}$ としている。Fig. 6に時効材、冷間圧延材の中性子線回折による積分強度比 $I_{100}/I_{200}$ を示す。冷間圧延では圧下率にともない $I_{100}/I_{200}$ は減少した。88%圧延材および低温焼鈍材では $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alの回折は検出されなかった。冷間圧延にともなう $I_{100}/I_{200}$ の低下の要因は、 $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alの規則度低下と、 $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al粒子のせん断による微細化で説明できる(中性子回折では寸法10 nm以下の微細粒子は検出されにくい)。Fig. 6は、冷間圧延に伴って $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Alがせん断され、規則度が低下するというTEM観察

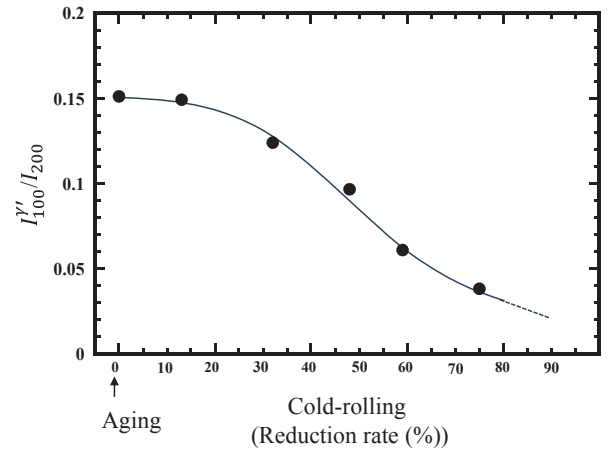


Fig. 6  $I'_{100}/I_{200}$  ratio analyzed from neutron beam analysis for Cu-20Ni-6.7Al alloys after aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate.

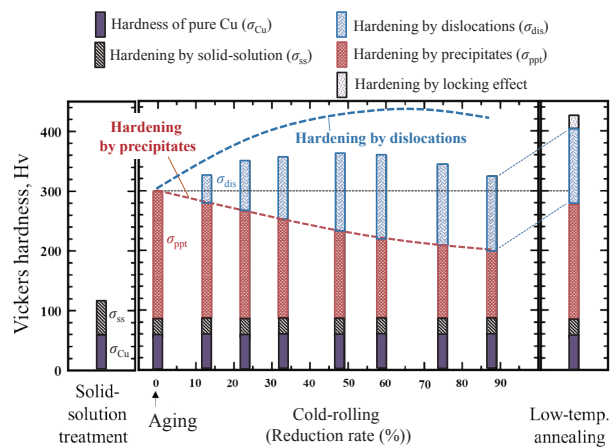


Fig. 7 Illustration of approximate strengthening components in Vickers hardness for Cu-20Ni-6.7Al alloys after solid-solution treatment, aging, cold-rolling from 12 to 88% in reduction rate, and annealing at low-temperature. The dotted lines schematically draw hardening by dislocations and precipitates based on the hardness of the aged alloy (300 HV).

の結果と矛盾がない。

### 3.3 時効硬化、加工軟化、低温焼鈍硬化の機構

Cu-20Ni-6.7Al合金の溶体化材、時効材、冷間圧延材、低温時効材における強度は、純銅の強度( $\sigma_{Cu}$ )に固溶強化( $\sigma_{ss}$ )、析出強化( $\sigma_{ppt}$ )、転位強化( $\sigma_{dis}$ )の影響を積算したものである。結晶粒界や集合組織の影響は小さく無視できるとすると、各強化機構の本合金に対する寄与は、Fig. 7のように解釈できる。

【溶体化材】溶体化材の強度は $\sigma_{Cu} + \sigma_{ss}$ とみなせる。焼鈍純銅の硬さ $\sigma_{Cu}$ は約55 HVであり、溶体化材の硬さは116 HVであるので、固溶強化分 $\sigma_{ss}$ は61 HVとなる。

【時効材】時効材の強度は $\sigma_{Cu} + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt}$ とみなせる。時効材では $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al粒子の析出に伴い $\alpha$ -Cu母相中の(Ni+

Al) 固溶量 ( $C^{\alpha}_{(Ni+Al)}$ ) は 26.7 at.% から 13.0 at.% に減少する。固溶強化分は  $C^{\alpha}_{(Ni+Al)}$  と凡そ比例関係にあるので  $\sigma_{ss} = 30$  HV と算出される。また、時効材のビッカース硬さは 300 HV であるので、析出強化分  $\sigma_{ppt}$  は 215 HV と見積もられる。

時効材は fcc の  $\alpha$ -Cu 母相中に  $L1_2$  の  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が整合析出した組織を有している (Fig. 3 (a))。これは、 $\gamma/\gamma'$  型 Ni 超合金の微細組織と酷似している。つまり、Cu-20 Ni-6.7 Al 合金時効材では、 $\gamma/\gamma'$  型 Ni 超合金と同様の粒子せん断機構による析出強化が起こる。この時の強化分  $\sigma_{ppt}$  は次式で表される<sup>10)</sup>。

$$\sigma_{ppt} = \alpha \varepsilon^k \gamma_{APB}^l f^m r^n \quad (2)$$

ここで、 $\alpha, k, l, m, n$  は定数、 $\varepsilon$  は母相/析出物間の整合ひずみ、 $\gamma_{APB}$  は析出物相の逆位相境界エネルギー、 $f$  と  $r$  はそれぞれ  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の体積分率と半径である。 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の  $\gamma_{APB}$  は規則度と強い相関がある。時効材では規則度が高く硬質の  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が体積分率  $f = 13.2$  vol.% の高密度で分散しているため、ビッカース硬さ増分で 215 HV になるような顕著な析出強化が起こる。

**【冷間圧延材】** 冷間圧延材の強度は  $\sigma_{Cu} + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{dis}$  とみなせる。冷間圧延中では  $C^{\alpha}_{(Ni+Al)}$  はほとんど変化しないので (Fig. 4)、 $\sigma_{ss}$  は冷間圧延前 (時効材) と同じ 30 HV 程度となる。

冷間圧延中では  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子がせん断され、結晶構造が不規則化する。 $C^{\alpha}_{(Ni+Al)}$  が一定であるため  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子の体積分率  $f$  は変化しないといえるが、粒子のせん断と不規則化にともない  $\gamma_{APB}$ 、 $r$ 、 $\varepsilon$  は次第に減少していく。このため、式 (2) から勘案されるように、冷間圧延によって  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子による析出強化分  $\sigma_{ppt}$  は次第に低下する。

転位密度は冷間圧延初期 (圧下率 12%) で急激に増加し、その後 58% まで単調に増加した (Fig. 5)。これは、合金中に微細分散する  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子のピン止め効果により効率的に転位が増殖するためである。一方、転位密度は圧下率 58% 以降で減少する。これは、冷間圧延が進むにつれ  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が不規則化し、粒子のピン止め能力が次第に低下するため転位の増殖率が低減し、転位の対消滅の方が優勢になるためだと考察する。以上の転位密度の変化に起因して、冷間圧延では圧下率 58% までは転位強化分  $\sigma_{dis}$  が増加し、それ以降は減少する。

冷間圧延中での  $\sigma_{ppt}$  と  $\sigma_{dis}$  の変化を模式的に示すと Fig. 7 のようになる。冷間圧延前半では、加工硬化の寄与が高く合金の硬さは増加する。冷間圧延後半では、加工硬化分  $\sigma_{dis}$  が次第に減少し、かつ析出強化分  $\sigma_{ppt}$  の低下が顕著になることに起因して加工軟化が起こる。

**【低温焼鈍材】** 低温時効材の強度も  $\sigma_{Cu} + \sigma_{ss} + \sigma_{ppt} + \sigma_{dis}$  で表される。低温時効では、 $C^{\alpha}_{(Ni+Al)}$  は時効材より僅か (約 1.0 at.%) に減少するだけなので (Fig. 4)、固溶強化分  $\sigma_{ss}$  は時効材と同程度 ( $\sigma_{ss} = 28$  HV) となる。また、低温焼鈍では、直前の 88% 冷間圧延材と比べて転位密度はほとんど減少しない (Fig. 5)。つまり、低温時効では

転位の回復・再結晶はほとんど起こらないので、低温焼鈍後も 88% 冷間圧延での加工硬化分  $\sigma_{dis}$  は維持される。

低温時効材での粒子せん断機構による析出強化能を式 (2) より考察する。比抵抗測定による概算では、低温焼鈍による  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の体積分率  $f$  は時効材と比べて 10% 程度増加する。また、低温焼鈍に伴ない  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al の規則度は回復し、 $\gamma_{APB}$  は増加する。475°C で 1 min の低温焼鈍における Cu 母相中の溶質 Ni および Al 原子の平均拡散距離は、それぞれ 0.7 nm, 9.3 nm と算出される<sup>11)</sup>。つまり、冷間圧延材にて不規則化され不安定な状態にある  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子内の構成元素が、安定な規則構造に向かう程度の短距離拡散は起こりえる。また、冷間圧延-低温焼鈍後では  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子はせん断されたままの形状をとる (Fig. 3 (d))。せん断された  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子では比表面積が増えるため、規則化が進むと粒子周りの整合ひずみ場  $\varepsilon$  も増加する。このように、低温焼鈍では、 $\gamma_{APB}$ 、 $f$ 、 $\varepsilon$  が増加するため式 (2) から推算されるように粒子せん断機構による析出強化分  $\sigma_{ppt}$  は回復する。

Cu-Au や Cu-Al 固溶型合金でも低温焼鈍硬化が見られる。これは、強加工で導入された転位周囲に、低温焼鈍で溶質元素が集まることで転位の固着が起こること (所謂、固着硬化) に由来すると考えられている<sup>4)12)13)</sup>。Cu-20Ni-6.7Al 合金でも冷間圧延後には  $\alpha$ -Cu 母相には Ni と Al が合計で 12.2 at. % ( $C^{\alpha}_{Ni}/C^{\alpha}_{Al} = 3.0$  とすると、Ni が 9 at.%, Al が 3 at.% 程度) 残存固溶していると見積もられる。Cu-Ni 固溶型合金では低温焼鈍硬化は小さいが、Cu-4 at.% Al 合金を 50% 圧延した後 475°C で 1 h 低温焼鈍するとビッカース硬さ 20 HV 程度の硬化を示すと報告がある<sup>4)</sup>。Cu-20Ni-6.7Al 合金でも  $\alpha$ -Cu 母相中に Al が残存するため、同程度の固着強化分が低温焼鈍硬化に寄与する可能性がある。

よって、低温焼鈍材での強度成分は Fig. 7 に模式的に示すようになる。つまり、88% 冷間圧延による加工硬化分  $\sigma_{dis}$  がそのまま維持されながら、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al による析出強化  $\sigma_{ppt}$  の回復が重畳することが顕著な低温焼鈍硬化の主要因となる。加えて、固着硬化分も低温焼鈍硬化に部分的に寄与していると考えられる。低温焼鈍硬化の深層を更に究明するには、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子での規則度の定量化、粒子せん断による微細化やひずみ場の効果、結晶粒界による硬化の影響、 $\alpha$ -Cu 母相単相の固着硬化分などを検討する必要がある。

#### 4. 結言

時効硬化型 Cu-20 Ni-6.7 Al 合金の時効-冷間圧延-低温焼鈍における強度および組織構造の変化を調べ、加工軟化および低温焼鈍硬化の機構を検討した。Cu-20 Ni-6.7 Al 合金時効材では、Cu 母相中に  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子が微細に整合析出するため顕著な析出強化が起こる。これを冷間圧延すると圧下率に伴い転位密度は増加するが、冷間圧延後期では転位の増殖よりも対消滅が優勢となるため転位密度は減少する。また、冷間圧延中では  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 粒子はせん断されて次第に規則度が低下する。これらに起因して冷間圧延後期では加工軟化が起こる。低温時効で

は、その前工程(強冷間圧延)で導入された加工硬化分はほとんど減少しないが、 $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al粒子の体積分率が10 vol.%ほど増加し、加えて規則度が回復する。これにより $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al粒子による析出強化能が増加することが主要因となり低温焼鈍硬化が起こる。

#### 謝辞

透過型電子顕微鏡観察用試料の作製に当たり、東北大学金属材料研究所、青柳英二氏、伊藤俊氏のご協力を賜った。試料の一部はDOWAメタルテック株式会社より提供を受けた。本研究は科研費基盤研究(B)(22H01825)および東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同利用(212212-CRKEQ-0403)の支援によるものである。

#### 参考文献

- 1) 宮本隆史, 長迫実, 大森俊洋, 石田清仁: 銅と銅合金, **54** (2015), 192-196.
- 2) S. Semboshi, R. Hariki, T. Shuto, H. Hyodo, Y. Kaneno and N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, **52** (2021), 4934-494.
- 3) 首藤俊也, 笠谷周平, 兵藤宏, 渡辺宏治, 成枝宏人, 菅原章, 千星聡: までりあ, **60** (2021), 119-121.
- 4) J. M. Vitek and H. Warlimont: Metall. Trans. A, **10A** (1979), 1889-1892.
- 5) I Markovic, S. Ivanov, U. Stamenkovic, R. Todorovic and A. Kostov: J. Alloys Compds., **768** (2018) 944-952.
- 6) H. Wei, Y. Chen, Z. Li, Q. Shan, W. Yu and D. Tang: Mater. Sci. Eng. A, **826** (2021) 142023.
- 7) T. Oka, Y. Kaneno, S. Semboshi, R. Nakamura and T. Takasugi: Mater. Sci. Eng. A, **620** (2015) 411-419.
- 8) 笠谷周平, 首藤俊也, 兵藤宏, 渡辺宏治, 成枝宏人, 千星聡, 宮本吾郎: 銅と銅合金, **61** (2022) 34-39.
- 9) D. A. Porter, K. E. Easterling and M. Y. Sherif: Phase Transformations in Metals and Alloys, 3<sup>rd</sup> Ed., CRC Press, (2009).
- 10) D. J. Crudden, A. Mottura, N. Warnken, B. Raeisina, R. C. Reed: Acta Materialia, **75** (2014), 356-370.
- 11) 金属データブック(第4版), 日本金属学会編, 丸善出版, (2004).
- 12) I. Markovic, S. Nestorovic, B. Markoli, M. Premovic and S. Mladenovic: J. Alloys Compds., **658** (2016) 414-421.
- 13) H. Saka: J. Mater. Sci., **51** (2016) 405-424.