

X線回折ラインプロファイル解析法による 銅合金の応力緩和現象の組織因子解明

内田真弘^a, 佐藤成男^{a*}, 森 広行^b, 伊藤優樹^b,
牧 一誠^b, 佐藤こずえ^c, 鈴木 茂^d

Analysis of microstructural origin of stress relaxation of copper alloys by using X-ray diffraction line-profile analysis

Masahiro UCHIDA^a, Shigeo SATO^{a*}, Hiroyuki MORI^b, Yuki ITO^b,
Kazunari MAKI^b, Kozue SATOH^c and Shigeru SUZUKI^d

^a Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^b Central Research Institute, Mitsubishi Materials Co.
1975-2 Shimoishitokami, Kitamoto, Saitama 364-0022, Japan

^c Institute for Materials Research, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

^d Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

(Received 16 December 2015, Revised 4 January 2016, Accepted 7 January 2016)

To elucidate the relationship between the stress relaxation depending on solute elements in copper alloys and the microstructural recovery, X-ray diffraction line-profile analysis was carried out. The crystallite size, dislocation density, and dislocation arrangement parameter of the Cu-0.057 at% Zr, Cu-1.7 at% Mg, and Cu-27 at% Zn alloys undergoing stress relaxation test were evaluated. It was revealed that the high density of dislocations in the Cu-Zn alloy prompted the stress relaxation. This is one of the reasons why the stress relaxation property of the Cu-Zn alloy is inferior to those of the Cu-Zr and Cu-Mg alloys.

[Key Words] X-ray diffraction, Line-profile analysis, Stress relaxation, Copper alloys, Dislocation

銅合金の合金元素による応力緩和とミクロ組織の回復の関係性を解明するために、X線回折ラインプロファイル解析を行った。応力緩和試験を施したCu-0.057 at% Zr, Cu-1.7 at% Mg およびCu-27 at% Zn合金の結晶子サイズ、転位密度、転位配置パラメーターを評価した。Cu-Zn合金の耐応力緩和特性がCu-Zr, Cu-Mg合金より劣る。その一因として、Cu-Zn合金中の高密度転位が回復による応力緩和を促したことを明らかにした。

[キーワード] X線回折, ラインプロファイル解析, 応力緩和現象, 銅合金, 転位

a 茨城大学大学院理工学研究科応用粒子線科学専攻 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒316-8511

* 連絡著者: shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

b 三菱マテリアル株式会社中央研究所 埼玉県北本市下石戸上 1975-2 〒364-0022

c 東北大学金属材料研究所 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 〒980-8577

d 東北大学多元物質科学研究所 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 〒980-8577

1. はじめに

近年、自動車の動力源がガソリンによるエンジン駆動から電気によるモータ駆動に変化し、導電材料の使用量が増加している。一方、自動車の軽量化の要求のもと銅導電材の小型化、薄肉化が必要となっている。しかし、銅導電材の小型化、薄肉化は強度低下を伴うため、自動車用車載端子コネクタにおいては、安全性、信頼性を低下させる。特に、Fig.1 に示す銅合金の車載端子において、メス端子が昇温下では応力緩和により形状復元せず、接触不良を起こすことがある。耐応力緩和特性は応力負荷による変形現象である。したがって、この現象は転位運動に由来すると考えられる。一般に、この転位運動を抑制するため合金元素が添加される。その合金元素種により耐応力緩和特性は変化するが¹⁻³⁾、合金元素種と応力緩和に伴う転位形成・消滅の関係は十分に理解されていないのが現状である。

転位による格子ひずみをX線回折におけるピーク形状(ラインプロファイル)から解析する方法として、1950年代にWilliamson-Hall法⁴⁾やWarren-Averbach法⁵⁾が考案された。しかし、結晶方位によるひずみの異方性や回折方位に対するひずみコントラストを考慮せず、また、転位配列によるひずみ場の相互作用についても考慮していない。このため、これらの方法を用いた解析は定性的な評価にとどまっていた。Ungárらは結晶の弾性異方性や転位によるひずみの結晶方位異方性を考慮した新たな解析手



Fig.1 Schematic diagram of a switch terminal.

法を modified Williamson-Hall 法および modified Warren-Averbach 法として提案した^{6,7)}。回折ピークに現れる拡がりの異方性の補正項をコントラストファクターとして導入している。この方法により信頼性の高い転位密度等の解析が実現した。

本研究では、Cu-Zr, Cu-Mg, および Cu-Zn 合金について応力緩和試験を行い、それに伴う転位形成・消滅を解析する。X線回折ラインプロファイル解析により結晶子サイズ、転位密度、転位配列を評価し、耐応力緩和特性に対する合金元素の効果を考察する。

2. 実験・解析

2.1 実験方法

試料とする銅合金は Cu-0.057 at% Zr, Cu-1.7 at% Mg, Cu-27 at% Zn である。Cu-0.057 at% Zr は極微量の Zr で耐応力緩和特性が得られる。Mg 添加の場合 1.7 at% 程度で Cu-0.057 at% と同等の耐応力緩和特性が得られる。一方、Cu-27 at% Zn は一般的な黄銅の組成であり、Zn の高い組成量にもかかわらず、耐応力緩和特性が上昇しないことが知られている。耐応力緩和特性への添加元素種による効果は $Zr > Mg > Zn$ であるが、その特性を与える元素種-組成量の観点からこれら合金を選択した。鑄造材を均質化処理、溶体化処理、仕上げ圧延を行い、低温焼鈍により残留応力除去を施した板材(厚さ: 0.25 mm)を試料とした。応力緩和試験を大気雰囲気のもと $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$, および最も過酷な条件として $200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$ の条件で実施し、応力緩和試験後の試料をX線回折測定試料とした。Table 1 に各銅合金の応力緩和試験による残留応力率の変化を示す。耐応力緩和特性 100% は Fig.1 のバネ部分の形状回復が

Table 1 Residual stress rate of Cu-0.057 at% Zr, Cu-1.6 at% Mg, and Cu-27 at% Zn alloys.

sample	temperature	time	Residual stress rate (%)
Cu-0.057 at% Zr	150°C	100 h	85
		1000 h	82
	200°C	48 h	81
Cu-1.7 at% Mg	150°C	100 h	95
		1000 h	88
	200°C	48 h	82
Cu-27 at% Zn	150°C	100 h	71
		1000 h	61
	200°C	48 h	55

完全であることに対応する。Cu-0.057 at% Zr, Cu-1.7 at% Mg は耐応力緩和特性が良好であるが、Cu-27 at% Zn は応力緩和試験条件が厳しくなるにつれ、耐応力緩和特性が顕著に低下した。

X線回折測定は、Bragg-Brentano型ディフラクトメーターを用い、ヨハンソン型分光結晶で単色化したCu K α_1 線を入射X線として用いた。測定試料は表面の疵層と酸化層の除去をするため10%硝酸でエッチングした。また、測定ラインプロファイルには装置由来のラインプロファイルが含まれている。その影響を定義するため、純銅のアニール材のラインプロファイルから求めた。測定ラインプロファイルに対し、Stokes法⁸⁾で試料の結晶性由来のラインプロファイルをデコンボリューションし、解析データとした。

2.2 解析方法

2.2.1 Modified Williamson-Hall 法

回折ピークの拡がり ($\Delta K \cong 2\Delta\theta \cos\theta/\lambda$) (θ : Bragg角, λ : 波長) に対し、横軸で $K - K_0 = 2(\sin\theta - \sin\theta_0)/\lambda$ 規格化し、プロットすることで結晶子サイズ (D)、格子ひずみ (ε) を求めるのが Williamson-Hall の式⁴⁾である。

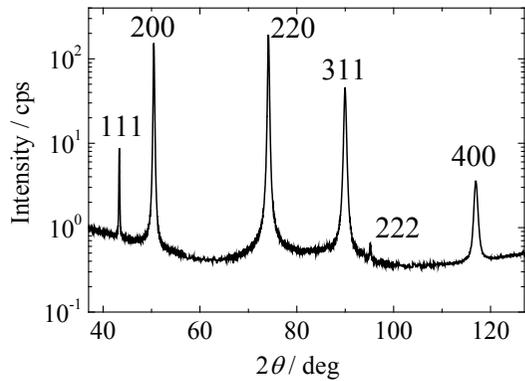


Fig.2 XRD pattern of the Cu-0.057 at% Zr alloy before stress relaxation test.

$$\Delta K = 0.9/D + \varepsilon \cdot K \quad (1)$$

回折指数の増加 (K の増加) に伴い、ピークの拡がりに格子ひずみの影響が現れる。Fig.2に示すCu-0.057 at% Zr合金：応力緩和試験前試料のX線回折パターンに対するWilliamson-HallプロットをFig.3(a)に示す。指数増加に伴い、 ΔK はおおよそ増加傾向にあるが、ジグザグな変化を示し、(1)式の線形関係から逸脱している。転位による非等方的なひずみに対し、(1)式を補正したのが、modified Williamson-Hallの式^{6,7)}である。

$$\Delta K \cong 0.9/D + (\pi B^2 b^2 / 2) \sqrt{\rho} \cdot K \sqrt{C} + O(K^2 \bar{C}) \quad (2)$$

ここで、 b はバーガスベクトルの大きさ、 ρ は転位密度、 B は転位のひずみ場の大きさに依存する変数である。平均コントラストファクターは転位のバーガスベクトル、線ベクトルに対する回折ベクトルの方位関係と弾性コンプライアンスから定まる⁹⁾。立方晶に対しては、次のように与えられる。

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00} \left(1 - \frac{q(h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right) \quad (3)$$

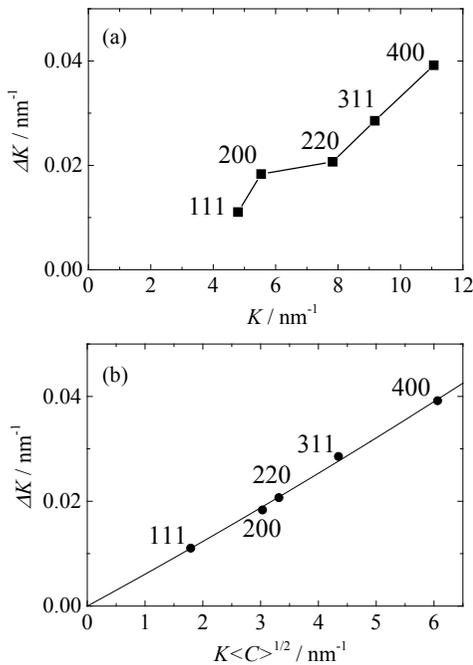


Fig.3 (a) Williamson-Hall and (b) modified Williamson-Hall plots for the XRD pattern in Fig.2.

\bar{C}_{h00} は弾性コンプライアンスから求めることができ、純銅の場合 \bar{C}_{h00} は 0.304^{10} となる。また、 q はらせん転位と刃状転位の割合により定まる。Fig.3 (b) に ΔK を $K\sqrt{\bar{C}}$ に対しプロットした結果を示す。各指数がおおよそ放物線上に補正される。Fig.3 (b) の勾配は転位密度を項に持つが、それ以外の変数を含むため、この解析のみから転位密度を求めることはできない。

2.2.2 Modified Warren-Averbach 法

転位と格子ひずみ($\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$)の関係は次式⁷⁾で表される。

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle \cong (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(R_e / L) \quad (4)$$

Warren-Averbach の式に、(4) 式を導入したものが modified Warren-Averbach の式である。

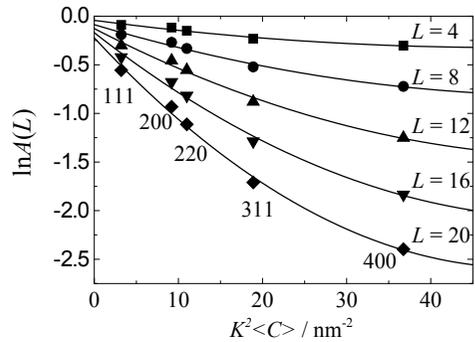


Fig.4 Modified Warren-Averbach analysis for the XRD pattern in Fig.2.

$$\begin{aligned} \ln A(L) &\cong \ln A^S(L) \\ &- (\pi b^2 / 2) \rho L^2 \ln(R_e / L) (K^2 \bar{C}) + O(K^4 \bar{C}^2) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 R_e は転位によるひずみ場の大きさを表す。コントラストファクターはFig.3 (b) の導出過程から算出される。また、転位密度と R_e から転位配置パラメーター ($M = R_e \sqrt{\rho}$) が求められる。 M が1より大きいとき転位のランダム配置を示唆し、 M が1より小さいほど転位間の相互作用が強く、転位ダイポールや小傾角粒界など転位組織が発達していることを示唆している。Fig.4はFig.2の回折パターンに対する modified Warren-Averbach 解析を行った結果である。転位密度： $1.68 \times 10^{15} (\text{m}^{-2})$ 、 M ：0.42 と求められる。

3. 結果と考察

Table 1に示した試料についてX線回折パターンを測定し、modified Williamson-Hall / Warren-Averbach 解析から結晶子サイズ、転位密度、転位配置パラメーターを求めた。

Fig.5に結晶子サイズを示す。応力緩和試験前の結晶子サイズを比較すると、Cu-0.057 at% Zr > Cu-1.7 at% Mg > Cu-27 at% Zn である。結晶

子サイズが小さいほど粒界面積が増えるため、系のエネルギーが大きくなり、応力緩和しやすくなる。したがって、結晶子サイズの観点では、Cu-0.057 at% Zr が安定であり、Cu-27 at% Zn が最も不安定となる。このことは Table 1 の残留応力率が Cu-27 at% Zn において最も低い傾向と一致する。なお、応力緩和試験による結晶子サイズの明瞭な変化は確認されなかった。

Figs.6, 7 に転位密度および転位配置パラメーターをそれぞれ示す。応力緩和試験前の各合金の転位密度を比較すると、Cu-0.057 at% Zr < Cu-1.7 at% Mg << Cu-27 at% Zn である。Cu-27 at% Zn 試料の転位密度が Cu-0.057 at% Zr および Cu-1.7 at% Mg 試料より著しく大きいのは、合金元素の含有量が大きいためと考えられる。転位密度の増加は系のひずみエネルギーを大きくし、熱的に不安定となる。Cu-27 at% Zn の転位密度が他の合金より著しく大きいため、この合金の耐応力緩和特性が低下したと考えられる。実際に、Cu-27 at% Zn では応力緩和試験条件が厳しくなるにつれ転位密度は減少し、転位の緩和が進んだことを確認できる。また、Cu-27 at% Zn の転位配置パラメーター (M) は応力緩和試験条件が厳しくなると 0.1 以上増加している。 M 値の解析誤差は算出値の 20% 程度であるので、その変化は有意とみなせる。一般に冷間圧延などの強加工を加えた合金の組織にはセル組織が形成される。セル組織は転位密度の低い cell interior と転位が密集した cell wall からなる。Cell interior の転位はランダム分布 (M 値大) であり、cell wall の転位はダイポール形成が進んでいるため配列した転位 (M 値小) である。回復では転位密度の高い cell wall から回復することが知られており、Cu-27 at% Zn の転位密度減少に伴う M 値増加はランダム配置の

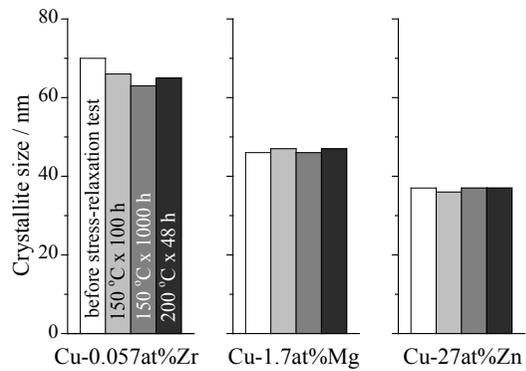


Fig.5 Changes in the crystallite size of the Cu-Zr, Cu-Mg, and Cu-Zn alloys with the stress relaxation test.

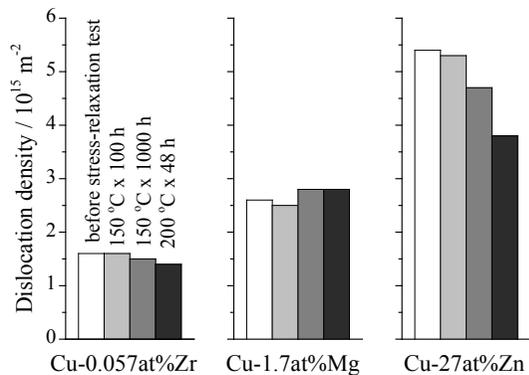


Fig.6 Changes in the dislocation density of the Cu-Zr, Cu-Mg, and Cu-Zn alloys with the stress relaxation test.

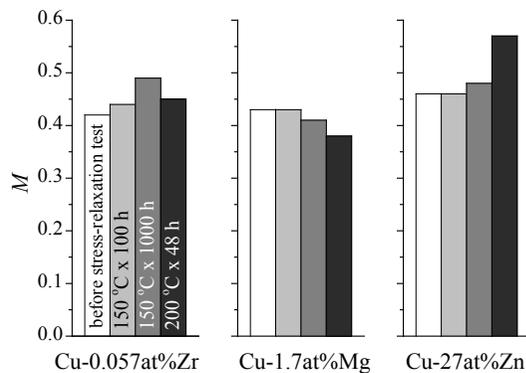


Fig.7 Changes in the dislocation arrangement parameter (M) of the Cu-Zr, Cu-Mg, and Cu-Zn alloys with the stress relaxation test.

転位が相対的に増加したことを示唆している。つまり、Cu-27 at% Zn の応力緩和では M 値が小さいセルウォールの転位が優先的に消滅し、応力負荷による変形でセルインテリアに新たにランダム分布の転位が導入されたと考えられる。このような、転位形成・消滅が進みやすいため、Cu-27 at% Zn の耐応力緩和特性は高くないと推定される。

一方、Cu-0.057 at% Zr および Cu-1.7 at% Mg 試料は比較的低濃度の合金元素量でも優れた耐応力緩和特性が得られている。上記の組織的要因以外に、溶質原子のサイズ効果が考えられる。溶質原子半径が母相（銅）の原子半径と異なる場合、溶質原子の周りにひずみが形成し転位と弾性相互作用が生じ、転位運動の抵抗となる。Goldschmidt 半径より Cu, Zn の原子半径はそれぞれ 0.128, 0.133 nm となる。その差は小さいためサイズ効果による転位運動の抵抗は小さく、応力緩和しやすいことがわかる。一方、Mg と Zr の原子半径はそれぞれ 0.160, 0.162 nm である。Cu の原子半径との差が大きいため、サイズ効果による転位運動の抵抗が大きく作用し、応力緩和が抑制されたと考えられる。

4. まとめ

Cu-0.057 at% Zr, Cu-1.7 at% Mg, Cu-27 at% Zn 合金試料の耐応力緩和特性と転位の関係を探るため、応力緩和試験に伴う転位パラメータの変化を X 線回折ラインプロファイルにて解析した。得られた知見は次の通りである。

(1) Cu-0.057 at% Zr と Cu-1.7 at% Mg 合金試料では、応力緩和試験による結晶子サイズ、転位密度、転位配置パラメータの変化は小さい。特に Cu-0.057 at% Zr 合金試料の結晶子サイズは大きく、この合金の耐応力緩和特性が優れてい

る一因と考えられる。

(2) Cu-27 at% Zn 合金試料では、応力緩和試験条件が厳しくなるにつれ、明瞭に転位密度が減少した。これは、応力緩和において転位が回復したことを示唆している。また、転位配置パラメータの変化から、応力緩和において、セルウォールの転位が優先的に消滅すると同時に、ランダムに分布する転位が導入されたことが推定された。

(3) マトリックスである銅と溶質元素の原子半径の違いによるサイズ効果で転位運動が妨げられる。このため、Cu と原子半径差が大きい Zr と Mg は耐応力緩和特性に優れ、Cu との原子半径に近い Zn では耐応力緩和特性が相対的に低くなったと考えられる。

参考文献

- 1) 伊藤優樹, 松永裕隆, 森 広行, 牧 一誠: 銅と銅合金, **53**, 198 (2014).
- 2) 森 広行, 牧 一誠, 山下大樹: までりあ, **53**, 69 (2014).
- 3) 森 広行, 牧 一誠, 山下大樹: 銅と銅合金, **54**, 196 (2015).
- 4) G. K. Williamson, W. H. Hall: *Acta Metal.*, **1**, 22 (1953).
- 5) B. E. Warren, B. L. Averbach: *J. Appl. Phys.*, **21**, 595 (1950).
- 6) T. Ungár, A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173 (1996).
- 7) T. Ungár, G. Tichy: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **171**, 425 (1999).
- 8) A. R. Stokes: *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 382 (1948).
- 9) T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Borbély: *J. Appl. Cryst.*, **32**, 992 (1999).
- 10) E. Schafner, M. Zehetbauer, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **319-321**, 220 (2001).