

銅合金の変形モードによる GN/SS 転位増殖への影響

大後直樹^a, 林 桃希^a, 飯原智美^b, 高野こずえ^b, 伊藤優樹^c, 松野下裕貴^c,
牧 一誠^d, 森 広行^c, 鈴木 茂^e, 佐藤成男^{a*}

Effects of Deformation modes on GN/SS Dislocation Multiplication in Highly Deformed Copper Alloys

Naoki DAIGO^a, Momoki HAYASHI^a, Tomomi IIHARA^b, Kozue TAKANO^b,
Yuki ITO^c, Hiroataka MATSUNOSHITA^c, Kazunari MAKI^d,
Hiroyuki MORI^c, Shigeru SUZUKI^e and Shigeo SATO^{a*}

^a Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^b Innovation Center, Mitsubishi Materials Corporation

1002-14 Mukohyama, Naka-shi, Ibaraki 311-0102, Japan

^c Copper & Copper Alloy Development Center, Technology & Development Dept.
Mitsubishi Materials Corporation

7-147 Shimoishito, Kitamoto-shi, Saitama 364-0028, Japan

^d Technology & Development Dept., Mitsubishi Materials Corporation

3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8117, Japan

^e Micro System Integration Center, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

(Received 27 December 2023, Revised 19 January 2024, Accepted 22 January 2024)

To investigate the characteristics and differences in GN/SS dislocation multiplication in copper alloys by tensile deformation and cold-rolling processes, the dislocation density was evaluated by using X-ray diffraction and EBSD methods. In the tensile deformation processing, the GN dislocation multiplication was independent of alloying elements, whereas the SS dislocation multiplication was affected by the type of the alloying elements. On the other hand, in the cold-rolling process, both the SS and GN dislocation multiplication were affected by the type of the alloying elements. The alloying element dependence of the grain refinement may be the reason for the difference in the GN dislocation multiplication by the type of the alloying elements in the cold-rolling process. The equivalent plastic strain up to the plastic instability was about 0.35 in the tensile deformation, whereas the equivalent plastic strain at a rolling ratio of 98.4% was about 4.8. Therefore, dislocation multiplication was more pronounced in the cold-rolling process than in the tensile deformation, resulting in the grain refinement. It can be considered that the

a 茨城大学大学院理工学研究科 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イノベーションセンター 茨城県那珂市向山 1002-14 〒 311-0102

c 三菱マテリアル株式会社技術開発部銅加工開発センター 埼玉県北本市下石戸 7-147 〒 364-0028

d 三菱マテリアル株式会社技術開発部 東京都千代田区丸の内 3-2-3 〒 100-8117

e 東北大学マイクロシステム融合研究センター 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 〒 980-8577

GN dislocation multiplication associated with the grain refinement depending on the type of the alloying elements has progressed.

[Key words] Solid-solution copper alloy, X-ray diffraction, Electron backscatter diffraction, Line-profile analysis, Geometrically necessary dislocation, Statistically stored dislocation, Vickers hardness

銅合金に対する引張変形加工、圧延加工それぞれによる GN/SS 転位増殖への特徴と差異を探るため、X 線回折と EBSD を用いて転位密度を評価した。それぞれの変形モードによるマイクロ組織発達過程の違いや、合金元素の変化が及ぼす GN/SS 転位増殖への作用を調査した。引張変形加工において、合金元素種の違いは SS 転位増殖には影響したが、GN 転位増殖ではその依存性を示さなかった。一方、圧延加工においては、合金元素種の違いが SS 転位増殖と GN 転位増殖の何れにも影響することが示された。圧延加工における合金元素種による GN 転位増殖に差異が生じた要因として、結晶粒微細化が考えられる。引張変形では塑性不安定に至るまでの相当塑性ひずみが約 0.35 に対し、圧延変形では圧下率 98.4% における相当塑性ひずみは約 4.8 である。よって、圧延加工では引張変形よりも転位増殖が顕著に進み、結晶粒微細化を生じた。その結果、結晶粒微細化に伴う GN 転位の増殖が進んだと考えられる。

[キーワード] 固溶型銅合金, X 線回折, 電子線後方散乱回折, ラインプロファイル解析, GN 転位, SS 転位, ビッカース硬度

1. はじめに

車載端子等に使用される銅合金は薄板化に伴い、高強度化が要求されている。銅合金の強度特性は塑性加工プロセスで増殖する転位により向上するが、転位増殖は塑性変形モードにより変化する。例えば、引張変形においては強加工圧延より“穏やかな”塑性加工であり、結晶粒微細化は生じにくい。一方、圧延による強加工では結晶粒微細化が生じる。このようなマイクロ組織形成過程の違いが転位増殖に与える影響を理解するには、転位密度を評価する必要がある。ところで、転位は GN (Geometrically necessary) 転位と SS (Statistically stored) 転位に区別される^{1,2)}。GN 転位は材料の形状変化に必要な転位であり、微視的には結晶粒の形状変化に必要な転位である。一方、SS 転位は統計的に発生する転位であり、正味のバーガースベクトルがゼロとなる転位群である。何れの転位

も強化に寄与するが、形成過程は異なる。従って、塑性変形モードによる転位増殖変化のメカニズムを探る場合、それぞれの転位を分離して解析する必要がある。

一般に転位密度解析には、X 線回折 (XRD : X-Ray diffraction) 法が用いられる³⁻⁵⁾。転位周囲に生じる格子の不均一ひずみが格子面間隔の分布を生じさせるため、その結果、回折ピークに広がりが生じる。回折ピークの広がりや形状はラインプロファイルと呼ばれるため、X 線回折ピークの解析は XRD ラインプロファイル解析と称される。転位による格子ひずみは GN 転位と SS 転位に区別なく生じるため、総転位密度として解析される。一方、走査型電子顕微鏡における電子線後方散乱回折 (EBSD : electron backscatter diffraction) を用いても転位密度を解析できる。EBSD では着目するピクセルと周囲のピクセルとの結晶方位変化に基づき転位密度が解析されるため、GN 転位密度が評価され

る⁶⁻⁸⁾。SS 転位密度は総転位密度と GN 転位密度の差となるため、XRD と EBSD を組み合わせることで、SS 転位密度を求めることができる。

本研究では、銅合金に対する引張変形加工、圧延加工それぞれによる GN/SS 転位増殖への特徴と差異を XRD と EBSD をもとに調査する。それぞれのミクロ組織発達過程の違いが GN/SS 転位増殖へ及ぼす影響を調査する。また、合金元素種により、積層欠陥エネルギー、転位の易動度が変化し、その結果、加工モードによる転位増殖への影響も変化すると考えられる。そこで、合金元素種が変化した場合の加工モードによる GN/SS 転位増殖への作用についても調査する。

2. 実験方法

引張変形の試料には、Cu-2 at%M ($M = \text{Mg, Sn, Si}$) の圧延熱処理板を用いた。それぞれ Cu-2%Mg, Cu-2%Sn, Cu-2%Si と称する。試料の結晶粒径は 4 ~ 7 μm に揃えた。引張試験により異なるひずみ量を持つ試料を作製した。引張試験は板材の圧延方向を引張方向とし、ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ にて実施した。試験片のゲージ部形状は、長さ 15 mm, 幅 3 mm, 厚さ 0.6 mm とした。各銅合金試料について、真ひずみ約 0.05, 0.1, 0.18, 0.26 まで引張変形を与え、除荷した。

圧延試料には純銅および Cu-4 at%M ($M = \text{Mg, Sn, Al, Zn}$) の圧延板材を用いた。以下、それぞれ pure Cu, Cu-4%Mg, Cu-4%Sn, Cu-4%Al, Cu-4%Mg 合金試料に対する CMWP 法によるフィッティング結果を示す。CMWP 法ではピーク位置を中心にピーク幅に対し一定の係数を乗じた範囲に対し、フィッティングが行われる。このため、その範囲を外れた領域では計算が行われ

形および圧延を施した各銅合金試料に XRD 測定および EBSD 測定を行った。

XRD 測定試料は表面疵層を除去するため、10% 希硝酸水溶液にてエッチング処理を施した。XRD 装置には Cu K α 線を入射 X 線とする Bragg-Brentano 光学系を用いた。XRD ラインプロファイル解析には、CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile) 法⁹⁾を用いた。CMWP 法では実験的に得られたラインプロファイルに対し、理論的に求められるラインプロファイルをフィッティングする。理論的なラインプロファイルは転位によるミクロひずみに起因するラインプロファイル、結晶子サイズに起因するラインプロファイル、光学系に起因するラインプロファイルをコンボリューションすることで求められる。なお、転位によるミクロひずみに起因するラインプロファイルは次式で与えられる。

$$I_{\text{strain}} = \int_0^{\infty} \exp\left\{-2\pi^2 L^2 K^2 \langle \varepsilon_{L,K}^2 \rangle\right\} \exp(2\pi i L s) dL \quad (1)$$

L はフーリエ長さ、 $K = 2 \sin\theta/\lambda$ (λ : X 線の波長) であり、 $s = K - K_0$ (K_0 : ピーク位置) である。 $\langle \varepsilon_{L,K}^2 \rangle$ は Wilkens のひずみ関数¹⁰⁾: $f(L/R_e)$ を用いて次式にて表される。

$$\langle \varepsilon_{L,K}^2 \rangle \cong (\rho \bar{C}_{hkl} b^2 / 4\pi) f(L/R_e) \quad (2)$$

ρ , b , \bar{C}_{hkl} はそれぞれ転位密度、バーガースベクトルの大きさ、回折指数に依存した転位による回折ピークの広がり、異方性係数である。解析例として、Fig.1 に冷間圧延を施した Cu-4%Mg 合金試料に対する CMWP 法によるフィッティング結果を示す。CMWP 法ではピーク位置を中心にピーク幅に対し一定の係数を乗じた範囲に対し、フィッティングが行われる。このため、その範囲を外れた領域では計算が行われ

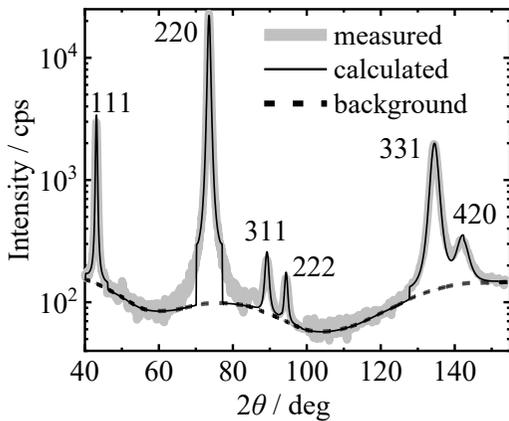


Fig.1 CMWP fitting for the X-ray diffraction pattern of the Cu-4%Mg specimen cold-rolled at 98.4%.

ない。このため 220 反射においては、フィッティング範囲の内外にてステップ形状が生じている。ただし、このステップ形状は解析精度にはほとんど影響しない。

EBSD 測定には、ショットキー型走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ製 SU5000) を用いた。試料観察面は板状試験片の ND (Normal Direction) 面とした。試料表面処理はコロイダルシリカによる研磨後、アルゴンイオンによるフラットミリングにより仕上げ研磨を施した。EBSD 測定は加速電圧を 15 kV とし、ステップサイズおよび観察領域は各試料の結晶粒径に合わせて決定した。EBSD による結晶方位解析には、TSL 製 OIM Analysis を使用した。EBSD では走査するピクセルごとの結晶方位が得られ、その結晶方位から KAM (kernel average misorientation) 値が求められる。KAM 値は主に粒内に蓄積した GN 転位を反映するため、KAM 値をもとに GN 転位密度を算出することができる。KAM 値を求める原理の模式図を Fig.2 に示す。結晶粒内を正六角形のピクセルに区切り、基準ピクセル点とその周囲のピクセル点群の方

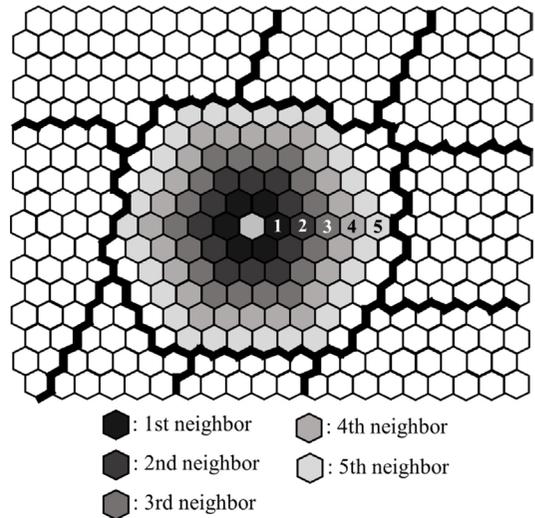


Fig.2 Schematic illustration for the evaluation of a KAM value. Bold lines designate grain boundaries.

位差の平均値が局所 KAM 値となる。これを観察領域全体で平均化した値が平均 KAM 値となる。ここで、菊池パターンへのフィッティング誤差などに起因した noise 値が KAM を上昇させるため、noise の影響を除いた解析法として次式が提案された^{8,11)}。

$$\rho_{\text{GND}} \approx \frac{a}{b} \times \frac{d}{ds} \theta_{\text{ave}} \quad (3)$$

b はバーガースベクトルの大きさ、 s はステップサイズ、 θ_{ave} は平均 KAM 値である。 a は小角粒界タイプに依存する定数であり、刃状転位から形成される傾角粒界では 2、らせん転位から形成されるねじれ粒界では 4 となる。引張変形のような低ひずみ量においては刃状転位とらせん転位の割合が同等となることが多い。このため、引張変形における a は 3 とした。一方、圧下率 98.4% の強加工では、らせん転位が消失し、刃状転位の割合が増えると推定される。刃状転位による小角粒界は傾角粒界であるため、 a は 2 とした。ステップサイズの変量に対する

平均 KAM 値の変化量から GN 転位密度が評価されるが、ステップサイズを変化させ、複数回の EBSD 測定を行うことは煩雑である。そのため本研究では、KAM の次数、すなわち Fig.2 のように kernel radius を 1 次から 5 次まで変化させ、解析的に $\frac{d}{ds}\theta_{ave}$ を評価した。なお、KAM の次数とは Fig.2 の着目するピクセルに対し、 n ピクセル離れたピクセルと比較することを n 次の KAM と呼ぶ。

3. 結果・考察

3.1 引張変形加工時の合金元素種による GN/SS 転位増殖への作用

Fig.3 に Cu-2%Mg, Cu-2%Sn および Cu-2%Si 合金試料の引張試験により得られた真応力-真ひずみ曲線⁸⁾を示す。合金元素種により加工硬化が異なり、真ひずみ：0.3 付近で比較すると加工硬化量は Cu-2%Sn, Cu-2%Mg, Cu-2%Si 合金の順に大きい。加工硬化量は流動応力と降伏強度との差であり、Fig.3 中に矢印と数値にて示している。Fig.4 に引張変形における Cu-2%Mg, Cu-2%Sn および Cu-2%Si 合金試料の真ひずみに対する XRD および EBSD から得られた総転位密度および GN 転位密度の変化⁸⁾を示す。各合金試料の総転位密度の真ひずみに対する増加率は、Cu-2%Sn, Cu-2%Mg, Cu-2%Si 合金の順に大きい。この傾向は Fig.3 で示した真応力-真ひずみ曲線における各合金試料の加工硬化の関係と一致する。一方、同図中に示した GN 転位密度もまた真ひずみとともに増加するが、その増加率は合金元素種によらないことが示された。総転位密度と GN 転位密度の差が SS 転位密度となるが、合金元素種による総転位密度の差が SS 転位密度に起因することがわかる。合金元素種による SS 転位増殖の違い

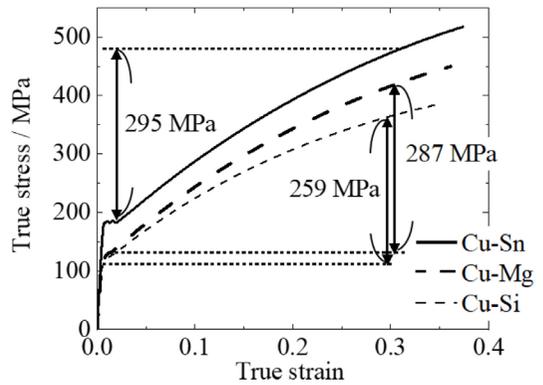


Fig.3 True stress-true strain curves of Cu-2%Sn, Cu-2%Mg, and Cu-2%Si specimens⁸⁾.

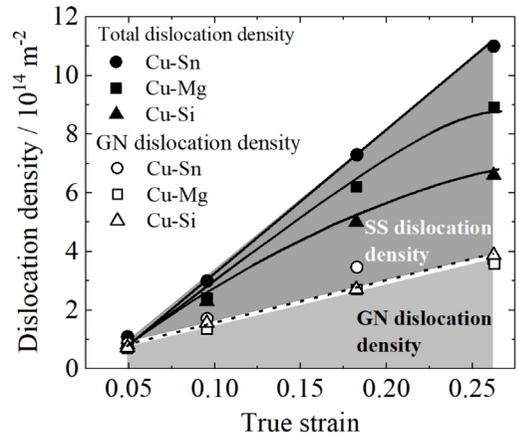


Fig.4 Variations in total dislocation density and GN dislocation density of copper alloys with tensile deformation as a function of true strain⁸⁾.

は合金元素のサイズ効果に起因すると考えられる。Cu の原子半径 0.128 nm に対し、linear size factor¹²⁾ から求められる Sn, Mg, Si の原子半径はそれぞれ 0.157, 0.147, 0.130 nm である。サイズ効果が大きいほど転位運動の抵抗は大きくなる。塑性ひずみ γ に対する転位密度 ρ 、転位の平均移動距離 \bar{x} との関係は次式で表される。

$$\gamma = \rho b \bar{x} \quad (4)$$

サイズ効果により転位運動の抵抗が大きくな

り、平均移動距離 \bar{x} が小さくなると、転位密度 ρ が高くなる必要がある。つまり、固溶元素のサイズ効果により転位運動の抵抗が大きくなると、SS 転位増殖が促されることが示唆された。

3.2 圧延加工時の固溶元素種による 転位増殖への作用

Fig.5 に圧延加工を施した pure Cu 試料および各銅合金試料のピッカース硬度を示す。Cu-4%Sn, Cu-4%Mg 合金のピッカース硬度が高く、ついで Cu-4%Al, Cu-4%Zn 合金のそれが高い。したがって、Cu-4%Mg, Cu-4%Sn 合金の転位密度は Cu-4%Al, Cu-4%Zn 合金のそれより高いことが示唆される。

Fig.6 に XRD ラインプロファイル解析と EBSD を併用して求められた各試料の GN 転位密度と SS 転位密度を示す。総転位密度は Cu-4%Sn, Cu-4%Mg, Cu-4%Al, Cu-4%Zn, pure Cu の順に大きい。この傾向は Fig.5 に示した各試料のピッカース硬度の関係と一致する。また、GN 転位密度と SS 転位密度のいずれも Cu-4%Mg, Cu-4%Sn 合金が顕著に高く、ついで Cu-4%Al, Cu-4%Zn 合金のそれが高い。引張変形における GN 転位増殖は合金元素種に依存せず、SS 転位増殖のみに影響したが、圧延加工においては、合金元素種の違いが SS 転位増殖と GN 転位増殖の何れにも影響することが示された。

圧延加工では引張変形と異なり、合金元素種により GN 転位増殖に差異が生じる。この要因として圧延加工においては相当塑性ひずみの違いが影響したと考えられる。引張変形では塑性不安定に至るまでの相当塑性ひずみは Fig.3 より 0.35 程度であるが、98.4% の圧下率に対応する相当塑性ひずみは約 4.8 と 1 桁大きい相当

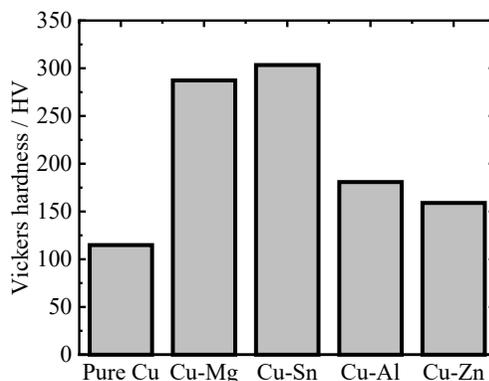


Fig.5 Vickers hardness of copper-alloy specimens cold-rolled at 98.4%.

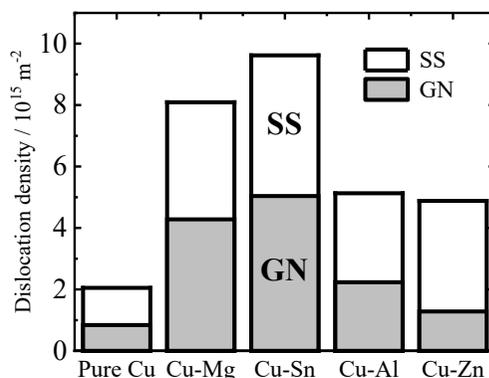


Fig.6 GN and SS dislocation densities of copper-alloy specimens cold-rolled at 98.4%.

塑性ひずみが与えられている。このため、圧延加工では引張変形よりも著しく転位増殖が進む。Fig.7 に転位増殖に伴う結晶粒微細化モデルを示す。冷間圧延の転位増殖に伴い、高密度転位壁 (DDW : dense dislocation wall) が形成され、さらに DDW 同士が重畳し、マイクロバンド (MB : microband) が形成される。MB が結晶粒界として発達し、結晶粒微細化が生じる¹³⁾。一般に GN 転位密度 ρ_{GN} は結晶粒径 d に依存する。この関係は次式にて表される¹⁴⁾。

$$\rho_{\text{GN}} = \delta \frac{m\epsilon}{bd} \quad (5)$$

δ は定数, m はテイラー因子, ε は塑性ひずみ, b はバーガースベクトルの大きさである. (5) 式より GN 転位密度は結晶粒径に反比例することがわかる. つまり, 結晶粒微細化に伴い GN 転位密度の増殖が進んだと考えられる. Fig.8 に圧延を施した pure Cu および各合金試料の

Grain map を示す. 固溶元素のサイズ効果が大きい Cu-4%Sn, Cu-4%Mg の平均結晶粒径は Cu-4%Al, Cu-4%Zn に比べ小さい. つまり, サイズ効果が大きい固溶元素ほど SS 転位増殖を促し, MB による結晶粒微細化に伴う GN 転位の増殖が進んだと考えられる.

4. 結 言

銅合金に対する引張変形加工, 圧延加工それぞれによる GN/SS 転位増殖への作用を X 線回折および EBSD により評価した. 加工モードによるマイクロ組織発達過程の違いや合金元素種が変化した際の GN/SS 転位増殖への影響を調査した結果, 次の知見が得られた.

1. 引張変形において, GN 転位の増殖は合金元素種の違いに依存しない. しかしながら,

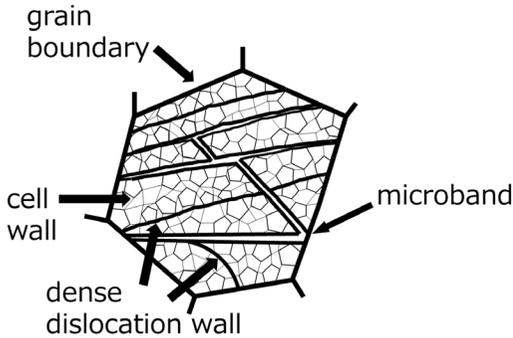


Fig.7 Model of grain refinement during cold-rolling process.

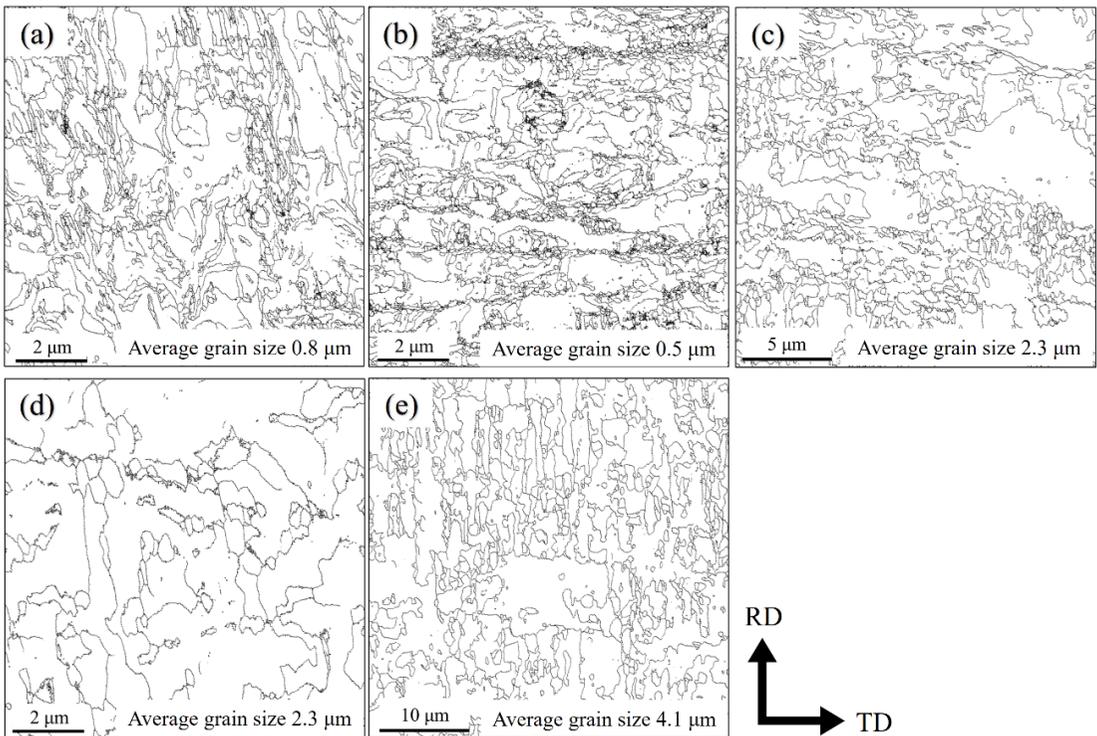


Fig.8 Grain maps of (a) Cu-4%Mg, (b) Cu-4%Sn, (c) Cu-4%Al, (d) Cu-4%Zn and (e) pure Cu.

SS 転位増殖は合金元素種によって、その固溶元素のサイズ効果が高いほど促進される。

2. 圧延加工において、合金元素種が変化すると SS 転位増殖と GN 転位増殖のいずれも変化する。圧延加工の相当塑性ひずみは引張変形のそれより大きくすることができるため、強加工に伴う SS 転位増殖が顕著に進む。それに伴い転位組織発達が進行し、転位組織は粒界に発達する。サイズ効果が大きい固溶元素ほど SS 転位増殖を促し、マイクロバンドによる結晶粒微細化が進みやすい。したがって、固溶元素のサイズ効果に依存して GN 転位増殖が変化したと考えられる。

参考文献

- 1) J. F. Nye: *Acta Metall.*, **1**, 153-162 (1953).
- 2) M.F. Ashby: *Philos. Mag.*, **21**, 399-424 (1970).
- 3) T. Ungár, A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173-3175 (1996).
- 4) 伊藤美優, 佐藤成男, 伊藤優樹, 森 広行, 牧 一誠, 鈴木 茂: 銅と銅合金, **55**, 202-207 (2016).
- 5) 伊藤美優, 伊藤優樹, 小林敬成, 松永裕隆, 高野こずえ, 牧 一誠, 森 広行, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **57**, 18-24 (2018).
- 6) 梅崎正太, 村田純教, 野村恭兵, 久布白圭司: 日本金属学会誌, **78**, 218-224 (2014).
- 7) C. Moussa, M. Bernacki, R. Besnard, N. Bozzolo: *Ultramicroscopy*, **179**, 63-72 (2017).
- 8) 林 桃希, 伊藤優樹, 高野こずえ, 森 広行, 松永裕隆, 小貫祐介, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **59**, 70-75 (2020).
- 9) G Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389**, 343-347 (2004).
- 10) M. Wilkens: In *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, National Bureau of Standards, Washington, 1195-1221 (1970).
- 11) M. Kamaya: *Ultramicroscopy*, **111**, 1189-1199 (2011).
- 12) H.W. King: *J. Mater. Sci.*, **1**, 79-90 (1966).
- 13) 酒井 拓: まてりあ, **36**, 866-868 (1997).
- 14) T. Narutani, J. Takamura: *Acta Metall. Mater.*, **39**, 2037-2049 (1991).