

寿命が長くなったものと考えられる。すなわち割れ伝播経路が粒界か粒内かにより高サイクルの疲労特性が大きく影響を受けると考えられる。最終圧延前の結晶粒径 D を小さくし、且つ加工歪み η を大きくすることにより立方体集合組織が顕著に発達するが、隣接する結晶粒間の結晶方位の差は、これが発達していない場合と比較して小さくなると考えられる。

材料のヤング率が結晶方位によって大きく変わることはよく知られているが、立方体集合組織があまり発達しない場合には、隣接する結晶粒間の方位差が大きくなり、応力負荷の条件下においてヤング率の差異も大きくなると考えられる。従って隣接する結晶粒間でのすべり方向の差も大きくなることから弾性及び塑性変形の挙動も大きく異なることが推察され、粒界に大きな応力集中が発生し、粒界割れに繋がるものと考えられる。一方、顕著な立方体集合組織が発達した場合には、上記とは逆に粒界への応力集中が大きく低減され方向になり、粒内割れに移行することにより大きく屈曲寿命が向上するものと推察する。

以上より、割れの発生形態が立方体集合組織の発達していない銅箔では粒界割れが主体であるのに対して、顕著に立方体集合組織が発達した銅箔では、少数の粒内割れへと割れの形態が移行し、この割れの発生・成長形態の変化が屈曲性の大きな改善に繋がっているものと考えられる。

今回開発した高耐屈曲性圧延銅箔は、これら材料設計に関する知見に基づいて、FPCに加工されたときの疲労特性を最適化させるようにすなわち再結晶後に顕著な立方体集合組織が発達させるようにその製造プロセスを設計した。

4. 結 論

- (1) 最終圧延前の結晶粒を小さくすること、並びに最終圧延において強加工することにより再結晶焼鈍後に立方体集合組織が顕著に発達し、摺動屈曲性が大きく改善することが判明した。
- (2) 立方体集合組織が著しく発達することにより屈曲性が向上するのは、立方体集合組織が発達するに従い結晶粒が粗大化し、粒界を挟んだ隣接する結晶粒間の方位差が小さくなることに起因して銅箔に発生する割れの発生・成長挙動が粒界割れから粒内割れへと移行するためであると推定した。

謝辞

本研究開発の遂行に精力的にご協力をお願いした(株)ジャパンエナジー並びに(株)日鉱マテリアルズの皆様、集合組織の測定および有益な助言を頂いた湘南工科大学の稲垣裕輔教授に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) T. Hatano, Y. Kurosawa and J. Miyake : Journal of Electronic Materials, **29** (2000), 611.
- 2) 山岡佳紀, 阿部元, 酒井修二, 大谷憲夫 : 伸銅技術研究会誌, **31** (1992), 65.
- 3) 永井燈文, 波多野隆紹, 三宅淳司 : 第15回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, (2001), 23A-01.
- 4) 上城太一 : 金属学会セミナーテキスト「多結晶の結晶方位分布の制御と材料特性」, (1992), 53.
- 5) 遠藤誠一, 稲垣裕 : 軽金属学会第99回秋季大会講演概要, (2000), 131.
- 6) H. J. Bunge : Texture Analysis in Materials Science, Butterworths, London, (1983), 227.

[論文]

Cu-Zn合金における加工硬化

YKK(株) 研究開発本部 金属材料研究所 小 泉 琢 哉*

主任研究員・工博 喜 多 和 彦

主事 吉 村 泰 治

YKK(株) ファスナー事業部 金属材料製造部 主幹 粟 田 栄

Work Hardening Behavior in Cu-Zn Alloys

YKK CORPORATION, Sendai Institute of Material, Science and Technology Takuya Koizumi

Senior Researcher, Dr. Engineering Kazuhiko Kita

Section Chief Yasuharu Yoshimura

YKK CORPORATION, Metallic Materials Manufacturing Department, Slide Fastener Division, Manager Sakae Awata

(Received March 5, 2002 ; Accepted June 5, 2002)

Many theoretical and experimental deformation behaviors have been reported for polycrystalline metals. The n th-power curve relation has been applied to represent the true stress-strain curve in the region of uniform plastic deformation for the work hardening metals.

Cold work is applied to many products of Cu-Zn alloys for shaping, and also for strengthening by work hardening. Thus it is important to predict flow stress and strength of products at higher strain ranges as a practical material.

In this paper, work hardening of Cu-Zn alloys at higher strain ranges by compression test and cold rolling was examined to understand the composition and grain size dependence on work hardening exponent n and constant K .

Zinc concentration affects flow stress on compression test. With increasing Zinc concentration, work hardening exponent n and constant K increase because of the decrease of stacking fault energy of Cu-Zn alloys.

With increasing grain size, n value decreases and K value increases. The liner relationships between n value and the inverse square root of grain size, $d^{-1/2}$ are obtained. It means that Hall-Petch type relation can be applied to the work hardening exponent n , and also to the constant K .

From these relationships we can control the work hardening in Cu-Zn alloys at higher strain ranges by controlling composition and grain size, and have obtained the important information for the designing of products.

Keywords: Cu-Zn alloy, n th-power curve, work hardening exponent, Zinc concentration, grain size, Hall-Petch relation

1. 緒 言

金属材料の多結晶体の変形挙動に関する研究は古くから行われており、変形機構の理論や実験データは数多く報告されている。降伏応力が結晶粒径に依存することは広く用いられており、その関係はホール・ペッチの式に

より表すことができる。

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 σ_y と d はそれぞれ、降伏応力と結晶粒径で、 σ_0 と K_y はそれぞれ転位の移動に対する内部摩擦力と材料固有の定数である。結晶粒径が小さくなるにつれ、材料の降伏応力は大きくなる。

一方、加工硬化型の金属材料については、引張試験における均一変形域での真応力と真ひずみの関係を n 乗硬化則と呼ばれる次式で近似することが多い。

* 〒981-3341 宮城県黒川郡富谷町成田9-5-1
Tel : 022-351-5500 Fax : 022-351-5502
E-mail : koizumi@rd.ykk.co.jp

$$\sigma_t = K \varepsilon_t^n \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 σ_t と ε_t はそれぞれ、真応力と真ひずみで、 K は定数、 n は加工硬化指数である。 n 乗硬化則で変形挙動を近似することにより、材料の加工硬化挙動を K 値と n 値の二つのパラメーターで整理でき、実用上非常に有益である。

降伏応力は式(1)で示す様に結晶粒径の関数であることから、加工硬化指数 n 値も、結晶粒径や合金組成に依存すると考えられ、その関係を明らかにすることは材料設計の上で重要である。

Cu-Zn合金の加工硬化挙動に関しては、上谷ら¹⁾が引張試験時のひずみ量に伴う3段階の加工硬化指数の変化、各 n 値に対する組成、結晶粒径、加工温度等の影響を報告している。また、瀧本ら²⁾は、加工硬化指数に対する結晶粒径の依存性を次式で近似している。

$$n_{2.3} = A(d_m)^B \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $n_{2.3}$ は塑性ひずみ0.04以上の加工硬化指数で、 d_m は平均結晶粒径、 A 、 B は材料固有の定数である。 $n_{2.3}$ は結晶粒径と共に増加することが(3)式により示され、転位密度を用いて流動応力を導いた式と比較し、(3)式の妥当性を検討している。

Cu-Zn合金を用いた製品には、冷間加工により形状付与を行い、加工硬化で製品強度を高めることが多い。Cu-Zn合金の加工硬化挙動の研究は以前行われているが、冷間加工で約0.5以上のひずみが導入される場合、これまでの引張試験では高ひずみ域での加工硬化挙動を検討することは難しい。実用材料としてCu-Zn合金を用いる場合、高ひずみ域までの変形抵抗、加工後の製品強度を予測することは重要である。

そこで本報告では、Cu-Zn合金に関して、圧縮及び圧延加工により高ひずみ域までの加工硬化挙動を調査し、定数 K 値と加工硬化指数 n 値の組成、及び結晶粒径依存性を検討した。

2. 実験方法

電気銅 (4N) と高純度亜鉛 (4N) を用いて、 α 単相となるCu-(0~30mass%)Znの組成範囲で秤量した後、アルゴン雰囲気 (13.3kPa) で高周波溶解によりビレット (200cm³) を作製した。その後、ビレット温度1073K、コンテナ温度773Kにて押出を行い、 ϕ 8mmワイヤーを作製

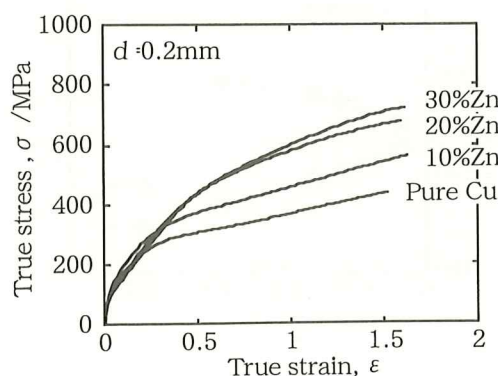


Fig. 1 True stress-strain curves of Cu-Zn alloys on compression test.

した。 ϕ 8mmワイヤーを、 ϕ 2.8mmまで伸線加工し、再結晶に十分なひずみを加えた。線材はマッフル炉中で各温度で焼鈍し、3~200 μ mの平均結晶粒径を持つ試料を得た。結晶粒径はJIS H 0501に従い測定した。

圧縮試験は、 ϕ 2.8 \times 4.2mmの円柱試料を用い、室温において、初期ひずみ速度 1.2×10^{-2} /sで、圧縮率約80%まで行った。圧縮端面に潤滑を十分に施し、摩擦の影響を小さくした。圧縮試験で得た荷重-変位曲線より、真応力-真ひずみの関係を計算し、加工硬化指数 n 値は、真ひずみ $\varepsilon = 0.5 \sim 1.5$ の範囲で式(2)を用い近似値を求めた。

ϕ 2.8mm丸線を ϕ 50mmロール圧延機により約80%まで冷間圧延し、各ひずみにおける硬度をビッカース硬度計にて、荷重19.6N、時間20secで測定した。加工硬化指数 n 値は、ひずみと硬度の両対数を取り、全体の一次近似式より求めた。圧延試料については、透過電子顕微鏡 (JEM-2010F) を用い、200kVで加工組織を観察した。

3. 結果と考察

3.1 亜鉛濃度の加工硬化指数への影響

Cu-Zn合金は固溶限が広い固溶強化型の合金であるため、亜鉛濃度の加工硬化挙動に与える影響は大きい。結晶粒径を約0.2mmに揃えた亜鉛濃度の異なる試料について、圧縮試験を行った。Fig. 1に亜鉛濃度を変化させた時の、真応力-真ひずみの関係を示す。亜鉛濃度に比例して固溶強化作用が増すため、変形に要する真応力が増大した。

亜鉛濃度と、真ひずみ $\varepsilon = 0.5 \sim 1.5$ の範囲で、式(2)の近似により求めた定数 K 値と加工硬化指数 n 値をFig. 2に示す。 n 値は亜鉛濃度の増加に伴い単調に増加した。これは、亜鉛濃度の増加に伴い、積層欠陥エネルギーが低下する³⁾ため、交差すべりが起こりにくくなり高ひずみ域で動的回復せず、加工硬化指数が増加すると考えられる。

両対数プロットでの切片より求まる K 値は、降伏応力と相関を持つと考えられる。亜鉛濃度に比例して降伏応力は増加するため、それに伴い K 値も単調増加する。

3.2 結晶粒径の加工硬化指数への影響

次に高ひずみ域での加工硬化挙動に与える結晶粒径の影響を調べるため、結晶粒径の異なるCu-20mass%Zn合

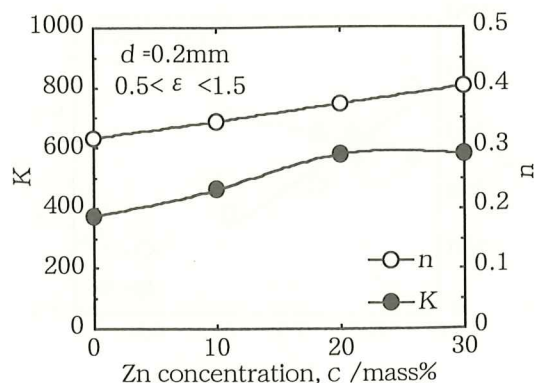


Fig. 2 Zinc concentration dependence on constant K and work hardening exponent n .

金を圧縮試験し、得られた真応力-真ひずみの関係をFig. 3に示す。結晶粒径が小さくなるにつれ、変形応力が大きくなった。これは、多結晶体の降伏応力はホール・ペッチ則を満たすが、各ひずみにおける変形応力についてもホール・ペッチ則は成り立つためである⁴⁾。

ここで、Fig. 3における真応力-真ひずみの関係を式(2)を用いて真ひずみ $\varepsilon = 0.5 \sim 1.5$ の範囲で近似を行い、 K 値と加工硬化指数 n 値を求めた。

Fig. 4に示す様に、 K 値と n 値を $d^{-1/2}$ に対してプロットすると直線関係が得られ、ホール・ペッチ型の次式により結晶粒径の関数として表すことができた。

$$n, K = A + Bd^{-1/2} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 A 、 B は合金組成固有の定数である。

式(2)において K 値は、真ひずみ $\varepsilon = 1$ の時の真応力に相当する。前述のように、各ひずみにおける変形応力はホール・ペッチ則を満たすため、 K 値についてもホール・ペッチ則に従うと考えられる。

粒界に堆積転位を形成するモデルで考えた場合、同一滑り面上で、粒界に堆積する転位の数、結晶粒径に比例する⁴⁾。結晶粒径が大きくなる場合、より粒界に堆積する転位数が増加するため、加工硬化指数 n 値が大きくなると考えられる。

引張試験における加工硬化指数 n 値の結晶粒径依存性を検討した瀧本ら²⁾は、 n 値は結晶粒径と共に増加し、粗大粒になると変化量は小さくなると報告している。本報告

の高ひずみ域での変形においても同様の傾向が得られており、微細粒で n 値の変化量が大きいことは、ホール・ペッチ則の傾向と一致する。

一方、 K 値は結晶粒径に対してあまり変化しないと報告されている²⁾が、本報告において K 値は結晶粒径の微細化に対して増加する結果が得られている。 K 値と結晶粒径の関係における傾向の違いは、評価するひずみ域の違いに起因すると考えられる。低ひずみ域での引張試験においては、結晶粒径の影響は加工硬化指数に反映され易く、高ひずみまでの圧縮試験を行う場合は、真ひずみ $\varepsilon = 1$ における変形抵抗の違いが K 値を決定するため、結晶粒径が微細になると変形抵抗が増大し K 値が大きくなるといえる。

3.3 圧延加工における結晶粒径の硬度に対する影響

高ひずみを与える冷間加工としては、圧縮変形だけでなく圧延加工により製品を得ることも広く行われている。ここまで変形抵抗に対して検討をしてきたが、圧延加工による塑性変形後の硬度に対しての結晶粒径の影響を調査した。

結晶粒径の異なるCu-20mass%Zn合金を圧延加工し、圧下ひずみに対するビッカース硬度の関係をFig. 5に示す。近似曲線で示すように、ひずみと硬度の関係においても n 乗硬化則により近似でき、次式により表すことができた。

$$HV = K_R \varepsilon_p^{n_R} \dots\dots\dots (5)$$

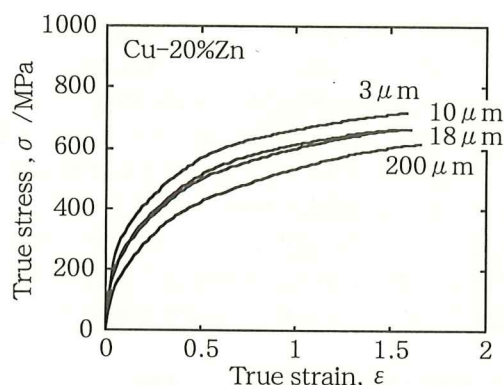


Fig. 3 Grain size dependence on true stress-strain curves of Cu-20mass%Zn alloy on compression test.

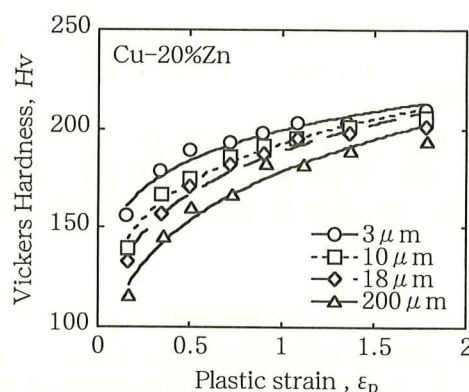


Fig. 5 Variations of Vickers Hardness with rolled strain for different grain sizes of Cu-20mass%Zn alloy.

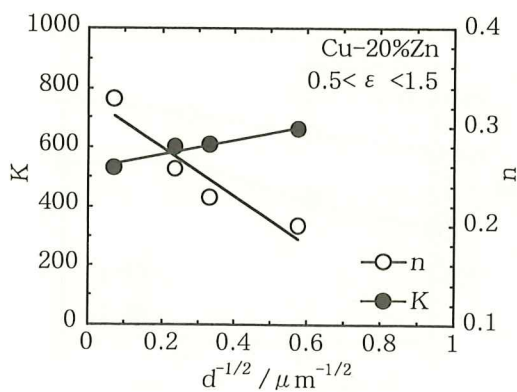


Fig. 4 Hall-Petch type relations of constant K and work hardening exponent n .

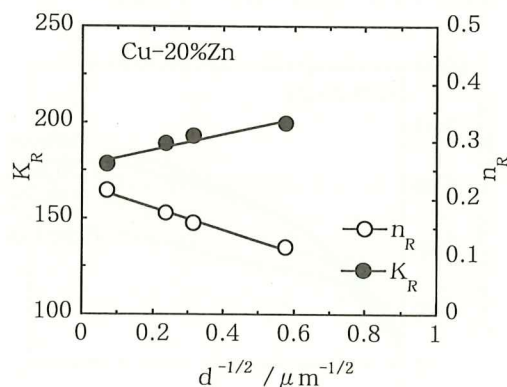


Fig. 6 Hall-Petch type relations of constant K_R and work hardening exponent n_R of cold-rolled Cu-20mass%Zn alloy.

ここで、 H_v と ε_p はそれぞれ圧延後の硬度と圧下ひずみで、 K_R と n_R は圧延加工における、定数と加工硬化指数である。

式(5)より求められた K_R 値と n_R 値はFig. 6に示す様に、圧縮試験の結果と同様、いずれも $d^{-1/2}$ に対して直線関係が得られ、ホール・ペッチ型の関係式で表すことができた。圧延加工による塑性変形後の硬度においても、加工硬化指数 n_R 値と定数 K_R 値がホール・ペッチ型の結晶粒径依存性を示すことが明らかになった。

3.4 TEMによる加工組織観察

3.4.1 亜鉛量の影響

亜鉛量の加工硬化挙動に対する影響を加工組織より検討するため、純銅、Cu-20mass%Zn、Cu-30mass%Znの3種類の試料について、結晶粒径を約 $5\mu\text{m}$ に揃えて真ひずみ1.8まで圧延加工を行った。TEMによる加工組織写真をFig. 7に示す。いずれも加工による転位の蓄積によりセル組織が形成されている。純銅においてはセルサイズが約 $1\mu\text{m}$ であり、亜鉛量が増加すると共にセルサイズが減少している。セルサイズに対してもホール・ペッチ則は成り立ち、セルの微細化に伴い変形抵抗は増大する¹⁾ため、Fig. 1に示した亜鉛量の増加に伴う変形抵抗の増加は、セルの微細化によると考えられる。

亜鉛量の増加によるセルの微細化は、積層欠陥エネルギーの低下によるためである。積層欠陥エネルギーの低下に伴い、交差滑りが起こりにくくなり、同一滑り面内で転位が蓄積し、セルサイズを小さくする。

3.4.2 結晶粒径の影響

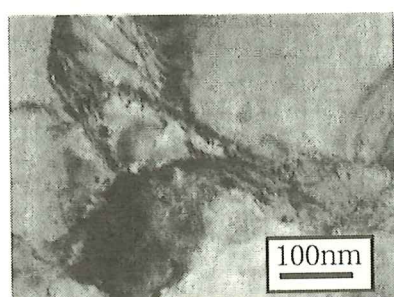
圧延材の加工硬化指数に対する結晶粒径の影響に関しては、 n_R 値がホール・ペッチ型の関係式を満たすことを示したが、圧延材の組織観察を行うことにより関係式の検証を行った。

Fig. 8にCu-20mass%Zn試料の2種類の焼鈍再結晶組織を示す。焼鈍条件を変えることにより、 $3\mu\text{m}$ と $200\mu\text{m}$ の異なる平均結晶粒径が得られた。材料の降伏応力はホール・ペッチ則に従うため、Fig. 5に示したように粒径 $3\mu\text{m}$ の試料は低ひずみ域において硬く、粒径 $200\mu\text{m}$ の試料は軟らかい。

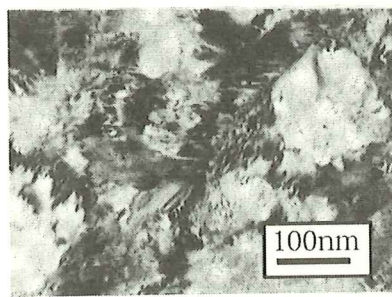
次に、真ひずみ1.8まで圧延加工後の試料のTEM観察写真をFig. 9に示す。粒径 $3\mu\text{m}$ の試料では、(a)に示すように均一なセル組織を形成している。結晶粒が小さい場合、低ひずみでセル組織は形成され、動的回復をしながら徐々にセル径を減少していると考えられるため、加工硬化量は小さい。

一方、粒径 $200\mu\text{m}$ の試料では、Fig. 9(b)に示すようにセル組織も一部見られるが、不均一な加工組織を呈しており、転位がほとんど見られない領域もある。このため、まだ転位が導入される余地があり、加工硬化が継続している。大きな結晶粒を持つ材料は、低ひずみ域で軟らかく、高ひずみ域でも加工硬化が継続するため、加工硬化指数が大きくなったといえる。

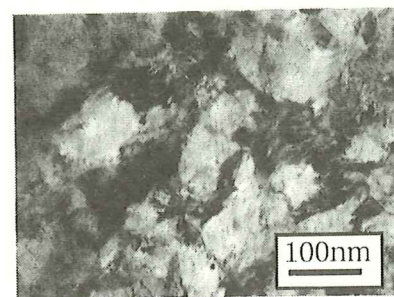
粒界への転位の堆積や粒内でのセル組織の形成は、ホール・ペッチの考え方で説明でき、加工硬化指数も転位組織により決定されるため、ホール・ペッチ型の結晶粒



(a) Pure Cu, $d_{\text{cell}} = 1\mu\text{m}$.

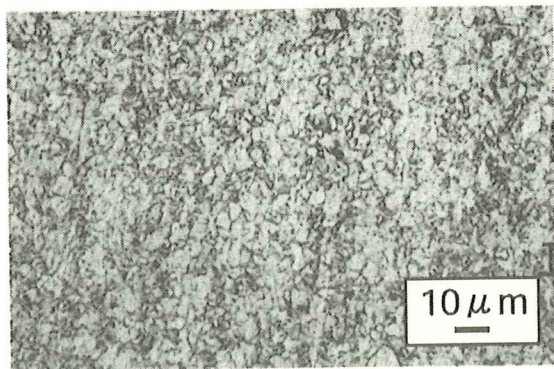


(b) Cu-20mass%Zn, $d_{\text{cell}} = 140\text{nm}$.

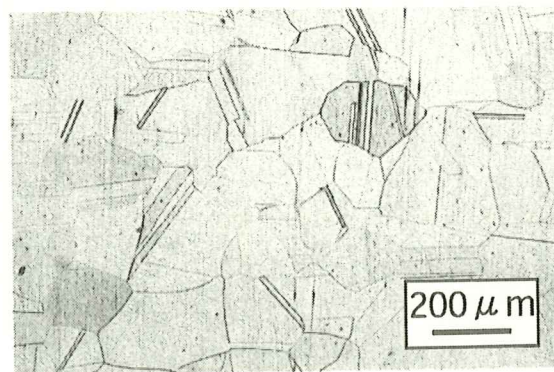


(c) Cu-30mass%Zn, $d_{\text{cell}} = 100\text{nm}$.

Fig. 7 TEM micrographs of Cu-Zn alloys cold-rolled to true strain of 1.8.

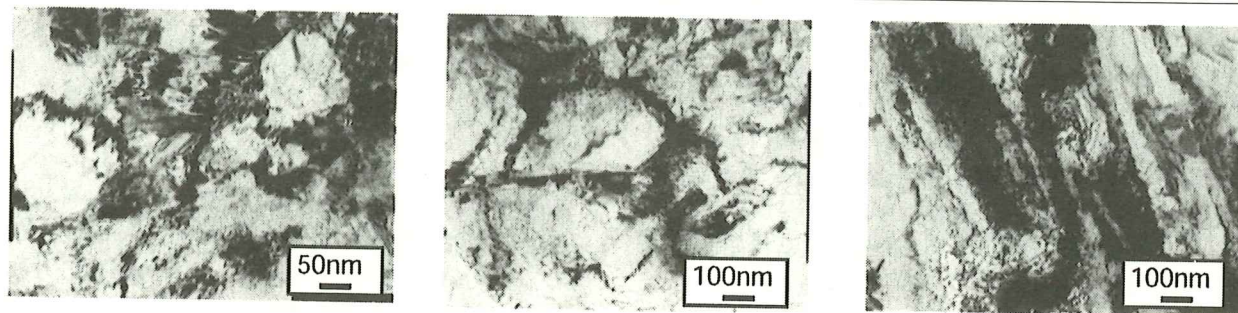


(a) Annealed at 623K for 3.6ks, $d = 3\mu\text{m}$.



(b) Annealed at 1073K for 3.6ks, $d = 200\mu\text{m}$.

Fig. 8 Micrographs of Cu-20mass%Zn alloy.

(a) Cell structure, $d=3\mu\text{m}$.(b-1) Cell structure, $d=200\mu\text{m}$.(b-2) Inhomogeneous structure, $d=200\mu\text{m}$.Fig. 9 TEM micrographs of Cu-20mass%Zn alloy with grain sizes of $3\mu\text{m}$ and $200\mu\text{m}$ cold-rolled to true strain of 1.8.

径依存性を示すと考えられる。

4. 結 言

多結晶材料において、加工硬化指数 n 値がホール・ペッチ型の結晶粒径依存性を持つことを示した。

圧縮及び圧延における高ひずみ域までの加工硬化挙動において、圧縮時の変形応力と、圧延による塑性変形後の硬度という異なった機械的性質で評価しているため、加工硬化指数の絶対値は異なるが、結晶粒径に対していづれもホール・ペッチ型の式により表すことができた。

今回得られた関係式を用いることで、冷間加工により形状付与され、高ひずみが増えらるCu-Zn合金において、合金組成と結晶粒径により加工硬化挙動を制御することができ、製品設計する際に重要な冷間加工時の変形抵抗と、最終製品強度を制御するための指針を得ることができた。

以上をまとめると、

- (1) 圧縮試験において、亜鉛濃度に比例して加工硬化指数

n 値及び定数 K 値は単調に増加する。

- (2) K 値と n 値は、結晶粒径に関して、ホール・ペッチ型の関係式により表すことができる。
 (3) 圧延時のひずみと硬度の関係においても、同様にホール・ペッチ型の関係式で表すことができる。
 (4) 以上の関係式により、高ひずみ域でのCu-Zn合金の加工硬化挙動を予測できる。

参考文献

- 1) 上谷保祐, 池野 進, 多々静夫: 富山県立技術短期大学研究報告書, **17** (1984), 5-11.
- 2) 瀧本昭夫, 藤原宗良: 日本機械学会論文集 (A編), **52** (昭61-9), 2227-2234.
- 3) 山縣 裕, 和泉 修: 日本金属学会誌, **43** (1979), 209-216.
- 4) 木村 宏: 材料強度の考え方, アクネ技術センター, (1998).