

研究論文

熱処理条件による銅合金の物性変化の解析

中西裕紀*1、村瀬晴紀*2、福岡修*2、杉本貴紀*1、中尾俊章*1

Analysis of Changes in Physical Properties of Copper Alloy
by Heat Treatment ConditionYuuki NAKANISHI*1, Haruki MURASE*2, Osamu FUKUOKA*2,
Takanori SUGIMOTO*1 and Toshiaki NAKAO*1

Research Support Department*1*2

電子機器の電極や放熱板に用いられる銅合金は曲げ加工性や強度が要求されるため、熱処理条件によりその物性を制御しているが、その条件が金属組織の何に影響し、物性に関与しているか明らかになっていない。そこで、本研究では、銅合金の熱処理条件のうち時効処理温度の違いによる組織の変化と物性の関連性について検討を行った。その結果、時効処理温度の違いにより反応過程が異なり、銅合金母相の結晶子サイズや結晶構造、析出物の分布やサイズに違いをもたらしていることが明らかになった。それらの違いが複合的に関わることで硬さに影響を及ぼしていることがわかった。

1. はじめに

スマートフォンに代表されるように電子機器の小型化に伴い、コネクタやスイッチ、グランド端子などに用いる銅合金部材は高密度実装できるよう軽薄短小化する必要がある、高い強度や優れた曲げ加工性が求められるようになった。これらの物性は熱処理工程、つまり溶体化処理や時効処理工程により制御している。

このような部材によく用いられる Cu-Ni-Sn 系合金の熱処理工程のうち、低温での時効処理はスピノーダル分解を起こし、この現象が物性に関連することが知られている¹⁾。スピノーダル分解とは、二種類以上の元素が溶け合った単一の固溶体が時間とともに分離して二つ以上の相に分かれる相分離のうち、核の発生を必要とせず、小さな濃度ゆらぎでも原子の拡散によって濃度差が拡大していく分離のことである。スピノーダル分解により生成した組織は周期的な変調構造を呈することが多く、このような場合、格子定数も周期的に変わるため、これが転位運動の障害になり、硬さなど物性にも影響を及ぼしていくといわれている。一方、高温での時効処理は析出反応を起こし、生成された微小な析出物が転位の移動を阻害するため硬さに影響を及ぼすといわれている²⁾。

これまで Cu-Ni-Sn 系合金について、熱処理工程の一つである溶体化処理の温度と物性の関係を検討したところ、温度により曲げ加工性や強度が異なり、その違いが金属組織における析出物の量や分布、結晶構造におけるスピノーダル分解の挙動に起因していることが前回の報

告²⁾により明らかになった。ただ、熱処理工程のもう一方の工程である時効処理時の温度や時間が金属組織の何に影響を及ぼし、物性に関与しているかは十分には明らかになっていない。

そこで、本研究では、シンクロトロン光を含む様々な分析機器を用いた測定を行うことにより、時効処理温度による Cu-Ni-Sn 系合金の組織構造の変化を調べ、時効処理と物性との関連性について検討を行った。

2. 実験方法

測定試料として 800℃で溶体化処理した後、圧延処理を行った銅合金(Cu-9Ni-6Sn 板厚 100μm : 日本ガイシ株式会社様提供)を用意した。時効処理中の銅合金の結晶状態の変化を検討するためのモデル試験として加熱しながら X 線回折測定 (in-situ-XRD: Rigaku 社製 Smart-Lab) を行った。具体的には XRD 装置付属の加熱器具を用いて 345℃、375℃、450℃、565℃の各温度条件で 1 時間ごとに最大 24 時間まで加熱 in-situ-XRD を行った。各温度で 24 時間時効処理した試料について、銅合金母相の状態や析出物を観察するため走査型電子顕微鏡(SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 SU-70)による観察と電子線後方散乱回折(SEM-EBSD)測定を行った。さらに、同試料について時効処理温度の違いによる銅合金の組織構造の変化を検討するため、あいちシンクロトロン光センター-BL8S3にて小角 X 線散乱測定 (SAXS : 波長:1.5 Å カメラ長:4m) を行った。SAXS において

*1 共同研究支援部 計測分析室 *2 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室

は透過するよう Ar イオンミリング(日立ハイテクノロジーズ製 IM-4000)によりディンプル加工を施し、測定部の厚さを約 10 μm 程度になるようにした。また測定で使用した試料とは別に、加熱 in-situ-XRD と同温度条件で時効処理した試料について、ビッカース試験機により硬さ測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 硬さ測定

ビッカース試験機を用いて硬さ測定を行った結果を図 1 に示す。時効処理温度により違いが見られ、375 $^{\circ}\text{C}$ 以下の試料では 24 時間までの間硬さが増加したのに対し、450 $^{\circ}\text{C}$ 以上の試料では時効処理 1 時間までの間に最大値を示したが、その後硬さの低下が見られた。

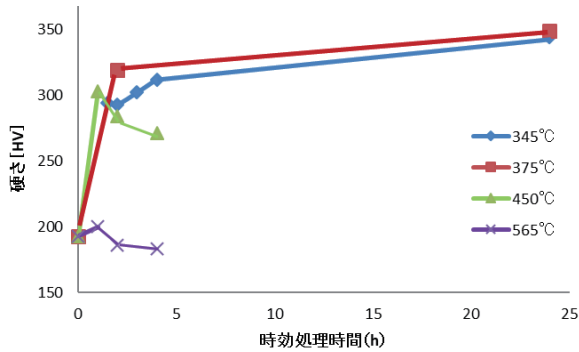


図 1 各時効処理温度における硬さ試験結果

3.2 X 線回折測定

加熱 in-situ-XRD による銅合金 Cu(200)面の回折ピークの時間変化を時効処理温度 345 $^{\circ}\text{C}$, 375 $^{\circ}\text{C}$ の試料について図 2 に、450 $^{\circ}\text{C}$ 、565 $^{\circ}\text{C}$ の試料について図 3 に示す。また各温度におけるピークの半値幅の変化のグラフを図 4 に示す。図 2 より時効処理温度 375 $^{\circ}\text{C}$ までの試料は時間経過とともに主ピークの近傍に現れるサイドバンドピークの増大が見られた。銅合金の時効処理時におけるサイドバンドの観察は、スピノーダル分解が起きていることを示すことから、時効処理温度が 375 $^{\circ}\text{C}$ までの試料では低温時効によるスピノーダル分解が起きていることがわかり、それにより銅合金の構造が変化し、硬さが増加したものと考えられる。また半値幅の変化を示した図 4 は、図 1 で示した硬さの経時変化と似た傾向が見られ、半値幅が広がる、つまり結晶子サイズが微細化するほど、硬さが増加していることがわかった。また、低温時効内の温度において時効温度が高いほど、その変化の進行も早いため短時間で硬さが増加していることもわかった。以上のことから低温時効温度における硬さの変化はスピノーダル分解や銅合金の結晶子サイズと関係しており、

また温度によりその進行具合が異なることがわかった。

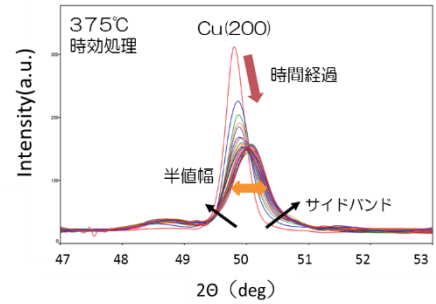
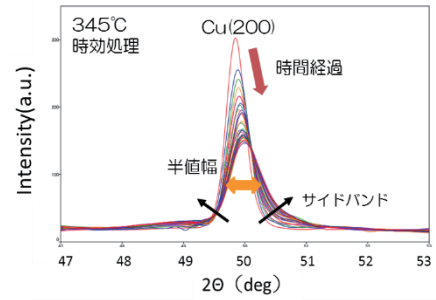


図 2 加熱 in-situ-XRD 測定結果(~375 $^{\circ}\text{C}$)

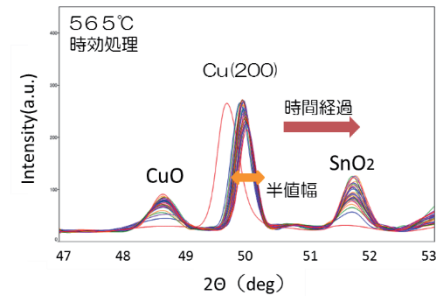
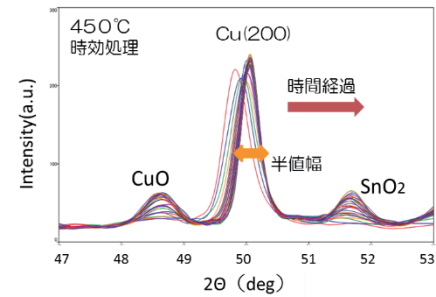


図 3 加熱 in-situ-XRD 測定結果(450 $^{\circ}\text{C}$ ~)

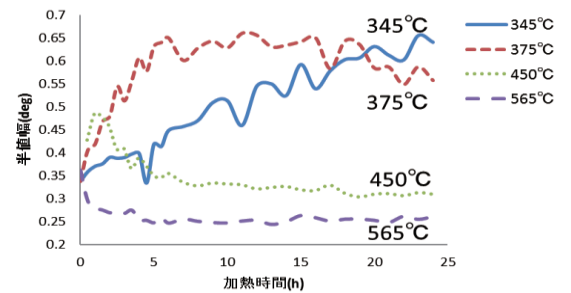


図 4 Cu(200)面における半値幅の経時変化

一方、450℃以上の試料においては450℃の試料の初期にピーク半値幅の広がりが見られるものの、サイドバンドは観察されなかった。このことから450℃以上の試料にはスピノーダル分解は起きておらず、高温時効の範囲で生じる析出反応が起きているものと考えられる。時効処理初期に硬さが増加しているのは、析出反応により生成された微小な析出物や一部ピークの半値幅が広がっていることから結晶子サイズの微細化による影響と思われる、その後硬さの低下が見られるのは、時効処理時間が長いこと析出物が粗大化してしまったことや結晶子サイズが増加したことなどが原因と考えられる。このように変化の過程を追跡できる in-situ-XRD 測定は、組織の変化と物性との関係を検討するのに非常に有意義な方法であることがわかった。

次に銅合金 345℃の時効処理前と時効処理 24 時間後の室温状態の XRD 測定結果を図 5 に、各温度における時効処理後の格子定数を図 6 に示す。図 5 から時効処理後の Cu のピーク位置が高角度方向にシフトしていることから、銅合金の格子定数は小さくなっていることがわかった。また図 6 より時効処理時の温度が高いほど、格子定数が小さくなり、その値は純銅の格子定数に近づいていることがわかった。このことは、時効処理中に母相中の溶質 (Sn,Ni) が減少して変調構造や析出物が生成されているためと考えられ、温度が高いほど、その変化量が大きいものと思われる。

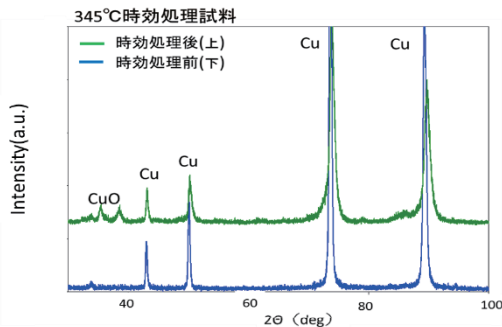


図 5 時効処理前後の XRD 測定結果

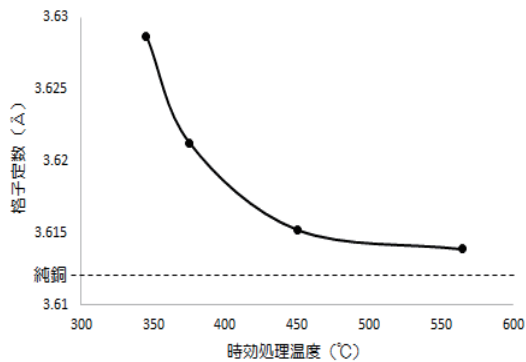


図 6 時効処理後の格子定数

以上の結果から、銅合金における時効処理温度の違いは、スピノーダル分解の有無に見られるような反応過程の違いをもたらし、それにより銅合金母相や結晶状態の変化、析出物の存在が硬さに影響を及ぼしているものと考えられる。

3.3 電子顕微鏡観察

次に時効処理温度による組織構造の違いを観察するため、時効処理温度 345℃の試料と 565℃の試料について SEM による組織観察と SEM-EBSD 測定を行った。結果を図 7、8 に示す。時効処理温度 345℃と 565℃の試料において粒径や粒の配向には大きな違いは見られなかったが、565℃の試料においてのみ粒内、粒界に析出物が見られた。これは高い時効処理温度で、かつ長時間処理を行ったため、析出物が粗大化したと考えられ、このことは XRD の結果から類推した状態と同様であった。これらの粗大化した析出物が粒内、外に多数生じたことが硬さの低下を引き起こしていると考えられる。

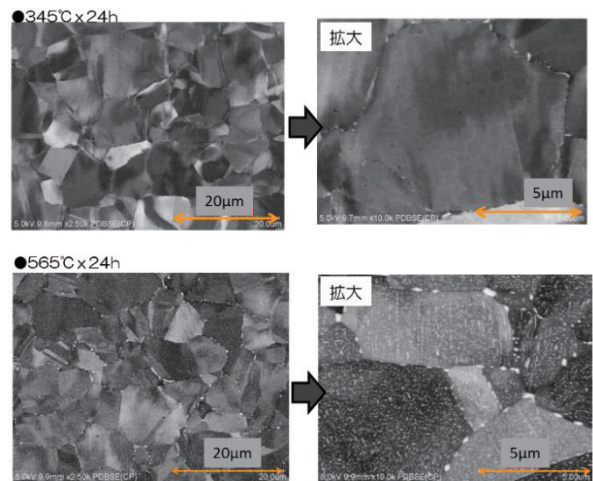


図 7 時効処理後における SEM 観察画像

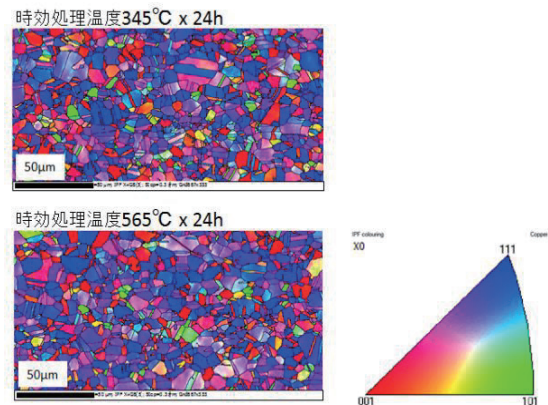


図 8 時効処理後における SEM-EBSD 測定結果

3.4 シンクロtron光による小角 X 線散乱測定

さらに各時効処理温度による組織構造の違いを検討するため、24 時間時効処理した試料においてシンクロtron光による SAXS を行った。測定で得られた二次元画像を全周積分したプロファイル結果を図 9 に示す。時効処理温度 450°C 以上の試料には見られない散乱ピークが時効処理温度 345°C の試料では $q=0.8\text{nm}^{-1}$ 程度に、375°C の試料では $q=0.3\text{nm}^{-1}$ 程度に確認された。この散乱ピークは銅合金内に微小な析出物が生成されたためと考えられ、その接線の傾きが q^{-4} であることから、その析出物は球状をしていること、また 375°C の方が 345°C よりも low- q 側に散乱ピークがあることから、温度が高いほどより大きな析出物であることがわかった³⁾。これらの試料では析出物が小さく、その量も少ないため SEM 画像による確認ができなかったと思われ、450°C 以上において散乱ピークが見られないのは、565°C の SEM 画像に見られるように、析出物が大きすぎたため SAXS での検出ができなかったと思われる。

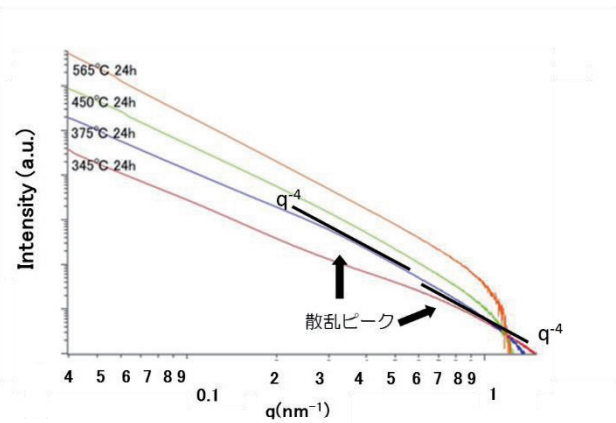


図 9 各時効処理温度における SAXS 測定結果

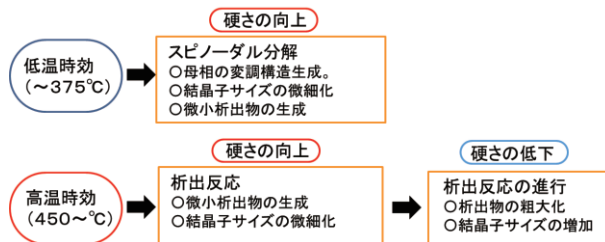


図 10 時効処理温度による変化のまとめ

このように SAXS による測定は SEM では確認できなかった大きさの析出物の存在やサイズ、形状の平均情報を確認することができる手法であり、その結果低温時効処理では微小な析出物が生成している可能性が考えられ、その析出物は温度が高いほど大きくなる傾向にあることがわかった。

4. 結び

本研究では、熱処理条件、特に時効処理温度による銅合金の変化と物性との関係について分析を行った。

- (1) 分析において、in-situ-XRD は変化の過程を追跡できること、SEM は組織の大きさや配向、粗大な析出物が観察できること、SAXS は SEM では観察できない微小な析出物の存在やサイズ、形状がわかることから非常に有意義な方法であることがわかった。
- (2) 分析の結果、時効処理温度の違いによりスピノーダル分解の有無に見られるように、反応過程が異なることがわかった。そのことにより金属組織内において銅合金の結晶子サイズや結晶構造、析出物の分布やサイズの違いが現れ、これらの結果が複合的に関わり銅合金の硬さに影響を及ぼしていると考えられた(図 10)。
- (3) 今後の予定として透過電子顕微鏡を使用して今回のデータの補足をしていくとともに、今回の分析方法を活用して他の物性との関連性についても検討を行っていく。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、銅合金試料をご提供いただきました日本ガイシ株式会社の山上様、SAXS 測定でサポートいただきました、あいちシンクロtron光センターの杉山様、山本様に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 鄭潤哲, 李禎茂, 韓承傳, 金昌周: 日本金属学会誌, **63**(10),1338-1347(1999)
- 2) 中西裕紀, 柴田佳孝, 野本豊和, 杉本貴紀: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **7**, 2-5(2018)
- 3) 山崎悟志, 大場洋次郎, 佐々木宏和, 大沼正人: 古河電工時報, **137**, 46-50(2018)