

## 研究論文

## シンクロトロン光を用いた熱処理銅合金の物性変化の解析

中西裕紀\*1 柴田佳孝\*2 野本豊和\*3 杉本貴紀\*4

## Analysis using Synchrotron Radiation for Changes in Physical Properties of Heat-Treated Copper Alloy

Yuuki NAKANISHI\*1, Yoshitaka SHIBATA\*2, Toyokazu NOMOTO\*3, and Takanori SUGIMOTO\*4

Research Support Department\*1

シンクロトロン光施設の分析装置(XAFS、WAXS、SAXS)や電子顕微鏡観察により、銅合金の熱処理条件による組織変化について検討を行った。その結果、各熱処理工程における溶体化温度の違いは、銅合金内の析出物の量や分布が異なることを明らかにした。このことが、曲げ加工性、銅合金母相のスピンナール分解の促進による強度の増大、金属組織の配向による強度異方性等の物性に関連していることが推測された。

## 1. はじめに

スマートフォンに代表されるような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られる銅合金も高密度実装できるよう軽薄短小化する必要がある、材料の物性として①高い強度と②優れた曲げ加工性の両立が求められるようになった。

このような材料によく用いられる銅合金 Cu-Ni-Sn 系は低温時効処理によりスピンナール分解を起こし、この現象が物性に関連することが知られている<sup>1)</sup>。スピンナール分解とは、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。スピンナー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、強度の増大など物性にも影響を及ぼしていく。

これまで Cu-Ni-Sn 系銅合金について物性を検討したところ、溶体化処理温度の違いにより圧延、時効処理後の曲げ加工性や強度といった物性が異なることがわかっている(表 1)。しかし、金属組織はマクロ的な析出物の量や分布、金属の組織構造から原子レベルの結晶構造まで階層構造になっており、熱処理条件の違いやそれに伴うスピンナール分解の挙動が、階層構造のどの因子に影響を及ぼし、Cu-Ni-Sn 系銅合金の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計測機器を用いた測定を行うことにより、2 通りの溶

体化温度(750℃、800℃)において、溶体化・圧延・時効による Cu-Ni-Sn 系合金の組織構造の変化を調べ、時効後の物性との関連性について検討を行った。

表 1 溶体化温度における物性の変化

溶体化温度	750℃	800℃
①強度*	○	◎
②曲げ加工性*	△(割れやすい)	○

\*溶体化、圧延、時効処理後における物性

## 2. 実験方法

## 2.1 分析試料

測定試料として、熱処理条件の異なる銅合金(Cu-9Ni-6Sn 板厚 100μm)をいくつか用意した。具体的には溶体化温度 750℃と 800℃において、それぞれ溶体化、溶体化+圧延(以降、圧延と表記)、溶体化+圧延+時効(以降、時効と表記)を行った試料を作製し、各種分析を行った。(表 2)

表 2 各種測定、評価試料

処理工程	溶体化 (750℃ or 800℃)	圧延	時効
各種測定試料	○(750℃) ●(800℃)	○ ●	○ ●
物性評価試料			○ ●

○● は測定または評価試料

## 2.2 測定手法

銅合金の母相状態を確認するために、X 線回折測定(XRD: Rigaku 社製 Smart-Lab)を行った。また、銅合金の組織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製 SU-70)と透過型電子顕微鏡(TEM:

\*1 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室(現計測分析室) \*2 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室  
\*3 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室(現あいちシンクロトロン光センター) \*4 共同研究支援部 計測分析室

日本電子製 JEM-2100F)による観察を行った。

あいちシンクロトロン光センターにて、Cu-K 吸収端と Ni-K 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)測定法により各元素周囲の局所構造の変化を、小角 X 線散乱(SAXS 波長:1.5Å カメラ長:4m)測定法、広角 X 線散乱(WAXS 波長:0.9Å カメラ長:20cm)測定法により銅合金の微細組織構造と結晶構造の変化について検討を行った。これらの測定法では、入射 X 線が試料を透過する必要があるため、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 X 線が透過できる厚さ(約 10 $\mu$ m)になるように試料にディンプル加工を施した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 X 線回折測定

熱処理による銅合金の母相状態の変化を検討するため、XRD 測定を行った。その結果を図 1、2 に示す。溶体化温度 750°C、800°C の試料ともに Cu の回折線ピークが主要なピークであったが、750°C の試料でのみ微少なピークも検出された。この検出された微少ピークについて、物質同定を行ったところ Cu<sub>2</sub>NiSn に起因するものであることがわかった。また 750°C、800°C で溶体化した時効試料は Cu の回折線ピークの裾野が広がる、

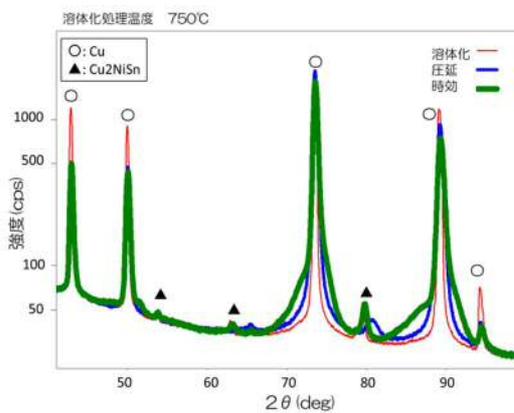


図 1 XRD 測定結果(溶体化温度 750°C)

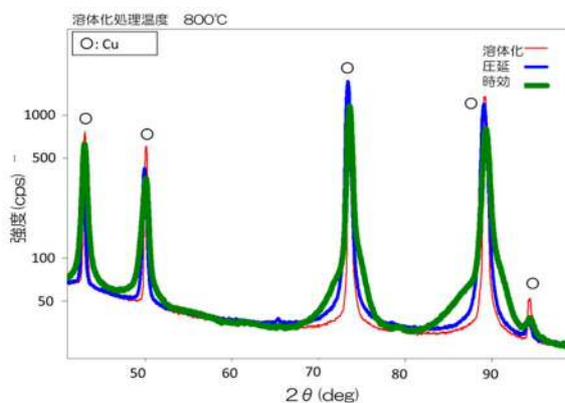


図 2 XRD 測定結果(溶体化温度 800°C)

いわゆるサイドバンドが確認された。このサイドバンドはスピノーダル分解の指標であり<sup>2), 3)</sup>、銅合金母相では時効処理により、スピノーダル分解が起きていることが確認された。800°C の試料の方が裾野の広がりが多いことから、スピノーダル分解が促進されたことにより 750°C に比べて強度が増大した(表 1)ものと考えられる。

#### 3.2 電子顕微鏡観察

##### 3.2.1 SEM 観察

SEMによる銅合金の組織観察像を図 3 に示す。溶体化後の試料では 750°C に比べ、800°C の試料で結晶粒の粗大化が見られた。これは、より高い温度の熱処理により結晶成長した結果と思われる。また 750°C の試料では析出物(白い粒状のコントラスト)が粒界、粒内ともに多数存在していたが、800°C の試料では析出物が粒界の一部にしか見られなかった。

この析出物は、XRD で検出された Cu<sub>2</sub>NiSn と推測され、750°C では溶体化温度が低いために、析出物が再固溶できず、銅合金母相に残留したのと考えられる。

時効後の試料でも溶体化処理後の試料で見られた析出物そのまま観察された。なお、結晶粒にグラデーションが見えるが、これは時効処理の前に行われた圧延処理によるひずみに由来するコントラストと考えられ、溶体化温度に関係なく確認された。これらのことから、溶体化温度 750°C の試料で加工による割れやすさを生じる理由の 1 つとして、粒内に点在している析出物が割れの起点となっている可能性が考えられる。

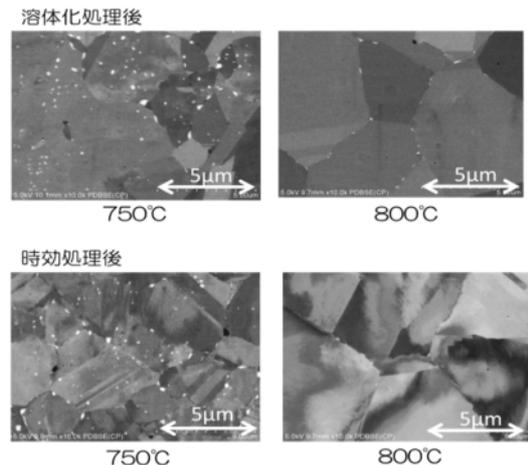


図 3 SEM 観察画像

##### 3.2.2 TEM 観察

溶体化温度 800°C の試料で時効処理した銅合金について、TEM による組織観察を行った結果を図 4 に示す。XRD で確認されたスピノーダル分解の特徴である周期的な変調構造が観察された。

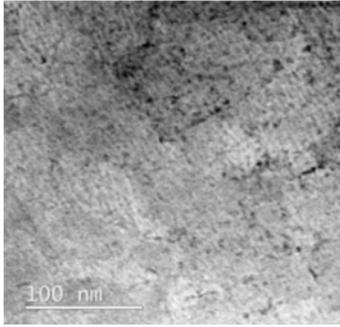


図4 TEM 観察画像(溶体化温度 800°C 時効処理)

### 3.3 シンクロトロン光による測定

#### 3.3.1 XAFS 測定

熱処理条件による各元素周囲の局所構造変化について、XAFS 測定により検討を行った。銅合金母相の主要元素である Cu の K 吸収端の EXAFS 解析結果 ( $k:3\sim 12[\text{\AA}^{-1}]$ にてフーリエ変換)を図5に示す。溶体化処理や時効処理を行っても、標準となる Cu 箔と原子間距離において変化がみられなかった。このことから、Cu 周辺の構造において変化が起きなかった、または Cu が母相の主要元素であるため、その周りに起きる微少な変化を検出できなかったことが考えられた。そこで変化を検出しやすい微量含有元素である Ni について、XAFS

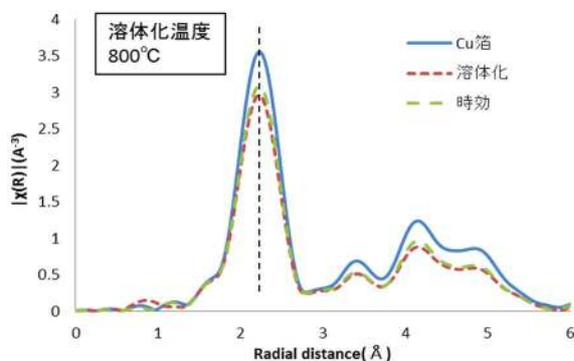


図5 EXAFS 解析結果(Cu-Kedge)

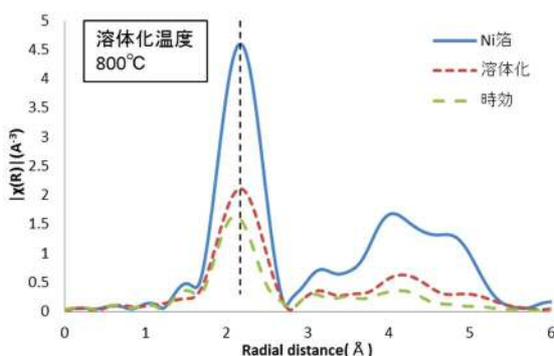


図6 EXAFS 解析結果(Ni-Kedge)

測定を行った。EXAFS 解析した結果( $k:3\sim 12[\text{\AA}^{-1}]$ にてフーリエ変換)を図6に示す。原子間距離において、溶体化処理後は Ni 箔と変わらなかったが、時効処理後では Ni 箔および溶体化処理後に比べて、原子間距離が短くなる方向への変化を生じていることがわかった。この変化は溶体化温度に依存しなかった。

このことから時効処理で起きるスピノーダル分解により、格子間隔の縮小や周期的な変調構造が起きることで、Ni 周りの局所構造に変化をもたらした可能性が考えられる。

#### 3.3.2 WAXS 測定

銅合金の結晶構造の変化について WAXS 測定を行った結果を図7に示す。得られた二次元回折像から配向の様子を検討するため、回折面(200)の回折角に対して円周方向への強度をプロットした。その結果を図8に示す。溶体化処理後の試料では配向性は見られないが、圧延処理を行うことにより周期的に配向性が生じ、この配向性は時効処理を行っても変化することはなかった。また、この傾向は溶体化温度に依らず観察された。このことから、銅合金母相の結晶レベルでは、圧延することにより周期的な配向性が起きていることが考えられる。

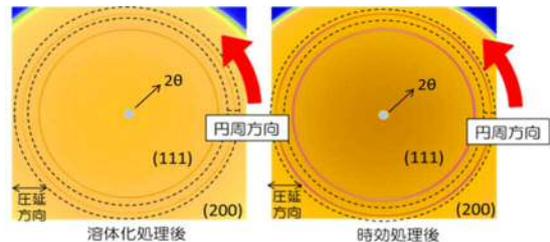


図7 WAXS 測定二次元回折像(溶体化温度 800°C)

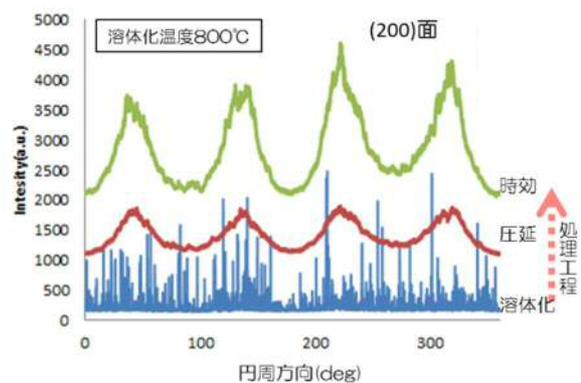


図8 WAXS 測定における円周方向の強度プロファイル(溶体化温度 800°C)

#### 3.3.3 SAXS 測定

銅合金の微細組織構造の変化について SAXS 測定を行った結果を図9に示す。WAXS 測定と同様に得られた二次元回折像から配向の様子を検討するため、溶体化温度 750°C と 800°C における各熱処理工程の試料について、

$2\theta:0\sim 1.5\text{deg}$  の範囲に対し円周方向への強度をプロットした (図 10、11) と、溶体化温度  $800^\circ\text{C}$  で時効処理を行ったときのみ、円周方向の一部で散乱強度が増大していることが確認された。このことは時効処理時のスピノーダル分解により、本測定領域である数十 nm の微

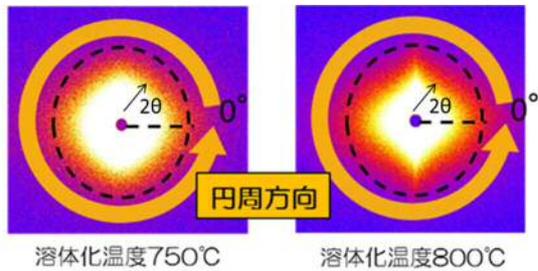


図 9 SAXS 測定二次元回折像(時効処理後)

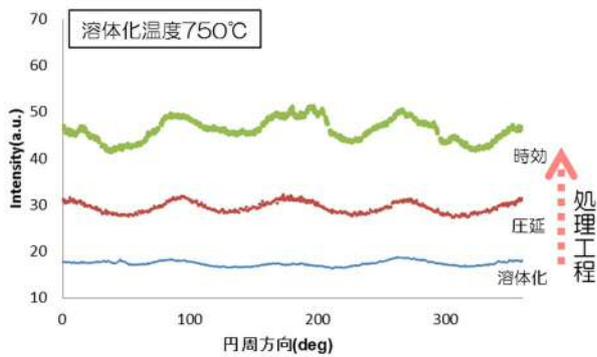


図 10 SAXS 測定における円周方向の強度プロファイル(溶体化温度  $750^\circ\text{C}$ )

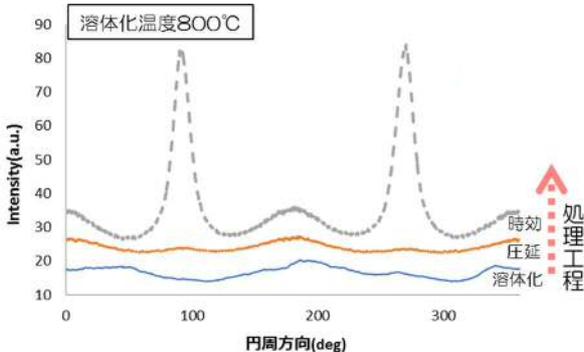


図 11 SAXS 測定における円周方向の強度プロファイル(溶体化温度  $800^\circ\text{C}$ )

細組織に顕著な配向が生じたことを示しており、その微細組織の配向が銅合金の強度や曲げといった物性に異方性をもたらしている可能性が考えられる。

#### 4. 結び

本研究では、各熱処理工程によって生じる銅合金の変化について分析を行った。各測定領域における溶体化温度と物性との関連は以下のとおりである。

- (1) 数  $\mu\text{m}$  スケールの領域では、析出物が物性に寄与しており、溶体化温度が低いと析出物の分布が多いため、析出物を起点に曲げ加工の際の割れやすさに繋がるものと考えられる。
- (2) 数十 nm スケールの領域では、微細組織が物性に寄与しており、溶体化温度の高いと微細組織の配向性が大きくなることから、強度や曲げといった物性に異方性をもたらしている可能性が考えられる。
- (3) 数  $\text{\AA}$  スケールの領域では、結晶構造が物性に寄与しており、溶体化温度が高いと、転移の障害である格子面間隔の周期的な変化を起こすスピノーダル分解が促進されるため強度が増大すると考えられる。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、銅合金サンプルをご提供いただきました日本ガイシ株式会社の山上様、XAFS 測定、SAXS 測定でサポートいただきました あいちシンクロトロン光センターの廣友様、高濱様、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(1999)
- 2) 相根博道, 桑野範之, 沖憲典: 日本金属学会誌, **56**(9), 998(1992)
- 3) 近藤慎一郎, 枘寄昭憲, 小川兼人, 森村隆夫, 中島弘道: 日本金属学会誌, **79**(12), 664(2015)