

水素雰囲気中時効熱処理した導電性 Cu-Ti 合金の微細組織観察

大阪府立大学・工学研究科 千星 聡、東北大学・金属材料研究所 今野 豊彦

1. はじめに

リードフレームやコネクタに利用されている導電性銅合金には、強度と導電性のバランスに優れた銅 (Cu) -ベリリウム (Be) 合金が広く用いられているが、Be の毒性、高コストが問題視されている。このため我々は、その代替材料として時効硬化型 Cu-Ti 合金に注目してきた。Cu-Ti 合金は時効硬化性が高く、力学的特性では Cu-Be 合金を凌ぐ。また、比較的安価で、環境適合性も優れている。その反面、導電率は Cu-Be 合金の半分以下であることが欠点であった。

時効析出型 Cu-Ti 合金の力学的・電気的特性と組織の関係に関しては数多くの研究がある。高温の一次 Cu 固溶体 (Cu_{ss}) を溶体化処理して過飽和固溶体にし、その後 350~500 °C で時効すると母相中に Cu_4Ti 相が微細に析出する。これに起因して強度が向上する。一般に時効析出合金では析出相の体積分率は高々数%であるため、電気抵抗率は母相の抵抗率から概算できる。固溶体母相の抵抗率の固溶元素による増分 $\Delta\rho$ は濃度 C_i と次の関係にある。

$$\Delta\rho = A C_i (1 - C_i) \dots [Nordheim \text{ の式 }]$$

ここで、 A は溶媒物質と溶質原子に依存する定数で、Cu に Ti が固溶した場合では A は $9 \sim 12 \times 10^{-8} \Omega \cdot m/at. \%$ であり、Cu-Ti 状態図によれば、500 °C での時効では母相 Cu_{ss} 中に 1.0 at. % 以上の Ti が固溶する。このとき、式から、合金の導電率は 18 %IACS (%IACS: 293 K における国際標準軟銅線の比抵抗率を基準にした導電性の割合) 以下と見積もられる。したがって、Cu-Ti 合金において強度を損なうことなく導電率を向上させるためには、 Cu_4Ti 相を微細に分散させ、母相中の固溶 Ti 量を低減することが指針となる。

これを実現する一つの方法として、我々は水素中での熱処理法により Cu-Ti 合金を高強度化、高導電率化することを提案している。本手法では、従来の時効と同様に Cu_4Ti 粒子析出による強化に加えて、固溶 Ti が侵入した水素と反応し析出することによって由来した高導電率化が期待できる。本研究では、水素雰囲気中で Cu-Ti 合金を時効し、その組織変化を調査した。

2. 研究経過

純銅 (純度 99.99%) と純チタン (99.99%) をアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解し、公称組成が Cu - 3 at. % Ti (以後、Cu-3Ti と記す) となる合金インゴットを作製した。均質化のために合金インゴットを真空中で 850 °C、72 h の熱処理に供した。その後冷間圧延し、約 $20 \times 6 \times 0.6 \text{ mm}^3$ の板状試料を切り出した。次に、溶体化のために試料を真空中にて 880 °C で 24 h 保持し、水中へ急冷した。さらに、表面酸化層の除去のため試料表面をバフ研磨で鏡面仕上げた。この後、500 °C で真空中あるいは水素雰囲気中で時効処理した。水素雰囲気中での時効は不透明石英管に試料と約 3 g の TiH_2 粉末と一緒に真空封入し、500 °C で保持した。この処理では TiH_2 粉末がチタンと水素に解離するため、封入管内は水素雰囲気となる。水素雰囲気中で時効した Cu-3Ti 合金中の構造と微細組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により調べた。また、直流四端子法により試料の抵抗率を室温にて測定し、導電率を求めた。

3. 研究成果

Fig. 1 に水素雰囲気中にて 500 °C で 1 h 時効した Cu-3Ti 合金の TEM 明視野像 (BFI) および制限視野回折パターン (SADP) を示す。電子線入射方位は $[001]_{Cu}$ である。SADP では母相 Cu_{ss} からの回折斑点に加えて、 $1/5 \ 420_{Cu}$ 付近とそれと等価な位置に超格子反射がみられる。超格子反射は $D1a$ 構造 ($MoNi_4$ 型; $I4/m$) で指数付けされ、母相 Cu_{ss} 中に Cu_4Ti 相が 2 つのバリエーションをもって存在していることを示している。以上のような組織的特徴は、Cu-3Ti 合金を真空中で時効したときの初期段階での組織と類似している。

Fig. 2 (a) は水素雰囲気中にて 500 °C で 12 h 時効した Cu-3Ti 合金の BFI である。電子線入射方位は $[001]_{Cu}$ である。Fig. 2 (a) では針状 Cu_4Ti 相に対応する縞状コントラストが認められる。縞状コントラストは Fig. 1 と比較して粗大化しており、同時に平均粒子間隔も広がっている。また、Fig. 2 (a) では、寸法 50 nm 程度の角状コントラストも見られる。Fig. 2 (b) は角状コントラストに対応する領域から得られた SADP である。この SADP は模式図 (Fig. 2 (c)) で示すように、母相 Cu_{ss} による回折斑点、 TiH_2 (fcc, 格子定数, $a = 0.445 \text{ nm}$) による回折斑点、 TiH_2 による多重回折斑点の重ね合わせとして指数付けできる。すなわち、水素雰囲気中で時効された合金では Cu_4Ti 相に加えて、 TiH_2 が形成される。

Fig. 3 は水素雰囲気中にて 500 °C で 48 h 時効した Cu-3Ti 合金の BFI である。電子線入射方位は $[001]_{Cu}$ である。Fig. 4 からは角状 TiH_2 (寸法: 約 50 nm) と針状 Cu_4Ti (数 nm) によるコントラストが認められる。 Cu_4Ti 相の大きさは水素雰囲気中で 12 h 時効した試料 (Fig. 3) と比較して縮小しており、かつ、その平均粒子間隔も増大している。このように、水素雰囲気中での時効にともなって合金中の Cu_4Ti 相の体積分率は減少する。

真空中および水素雰囲気中にて 500 °C で 0.5~48 h 時効した Cu-3Ti 合金の室温での導電率を Fig. 4 に示す。溶

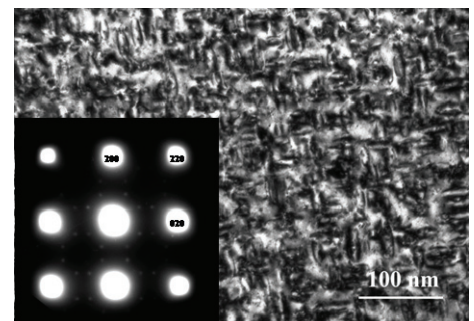


Fig. 1 Bright field images (BFI) and the corresponding selected area diffraction pattern (SADP) (inset) of the Cu -3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 1 h; incident beam direction is close to $[001]_{Cu}$.

体化処理直後の導電率は 5.2 %IACS であった。また、真空中で時効した試料では時効にともない導電率は単調に増加するが、48 h 後でも 17 %IACS に留まる。これは、固溶 Ti 量を 1.0 at. % として式(*) から導出される値とよく一致している。一方、水素雰囲気中で時効した試料の導電率は 1 h 後で 20 %IACS となり、約 12 h 以降で急激に上昇し、48 h では約 65 %IACS に達した。このように、真空中での時効と比較して水素雰囲気中での時効は Cu-3Ti 合金の導電性を効果的に向上させる。

4. 考察

水素雰囲気中で時効した Cu-3Ti 合金の組織の主な特徴は、第一に Cu₄Ti 析出相の析出と縮小、第二に TiH₂ の形成である。溶体化処理した合金を水素雰囲気中にて 500 °C で時効したとき、時効 1 h では Cu₄Ti 相が微細に析出し (Fig. 1)、時効 12 h ではその粗大化が認められる (Fig. 2)。これらは、通常の時効析出現象と同様に、過飽和固溶体相中に第二相が生成および成長した結果である。一方で、時効 48 h では Cu₄Ti 相は縮小する (Fig. 3)。これは、水素雰囲気中での時効により Cu₄Ti 相の Ti が水素と反応するためである。このように、水素雰囲気中で時効処理すると、本来の時効析出と水素の侵入が並行して競合的に起こる。

TiH₂ 相の形成は、合金内に侵入した水素が Cu₄Ti 析出物相中の Ti あるいは母相中の固溶 Ti と反応に起因し、その結果、Cu₄Ti 相の縮小および母相中の固溶 Ti 量の減少をもたらすと推察される。これは、水素雰囲気中で時効した試料の導電率が真空中での時効した試料よりも高いという実験結果と整合している (Fig. 4)。また、48 h 時効した合金の導電率は 65 %IACS であった。式(*) によれば、このときの固溶 Ti 量は 0.5 at. % 以下であると見積もられる。これは平衡 Ti 固溶量 (1.0 at. %) を下回る値である。したがって、以上の組織変化に起因して、水素雰囲気中で時効処理した Cu-3Ti 合金では、従来の時効処理合金と比較して導電率は向上すると結論できる。

5. まとめ

本研究では、溶体化処理した Cu-3Ti 合金に対し、水素雰囲気中にて 500 °C で時効したときの組織・構造と強度、導電率について調査した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 時効処理初期では母相 Cu_{ss} 中に Cu₄Ti 相の時効析出および成長がみられる。さらに、時効時間にもなると合金内に侵入した水素が Ti と反応し、これに起因して、母相 Cu_{ss} 中の固溶 Ti 量は低下し、Cu₄Ti 析出物は縮小し、TiH₂ が形成され、成長する。
- (2) 導電率は時効にともなう向上し、時効 1 h 後には 20 %IACS、48 h 後には 65 %IACS に達する。これは、水素雰囲気中の時効処理によって母相中の固溶 Ti 量が効果的に低減されることに起因する。

投稿論文および学会発表

- (1) S. Semboshi, T.J Konno: *Journal of Materials Research*, **23** (2008) 473-477.
- (2) 西田智哉, 沼倉宏, 千星聡; 水素雰囲気中での時効処理が及ぼす Cu-Ti 合金の機械的・電気的特性への影響, 銅及び銅合金技術研究会, 日本伸銅協会, 関西大学 100 周年記念会館, 2007 / 11 / 15.
- (3) S. Semboshi, R. Gemma, T. Al-Kassab, A. Pundt, R. Kirchheim; Microstructure and electrical conductivity of Cu-Ti alloys aged in hydrogen atmosphere, Deutsche Physikalische Gesellschaft e.V. (DPG), Berlin, 2008 / 2 / 25-29.

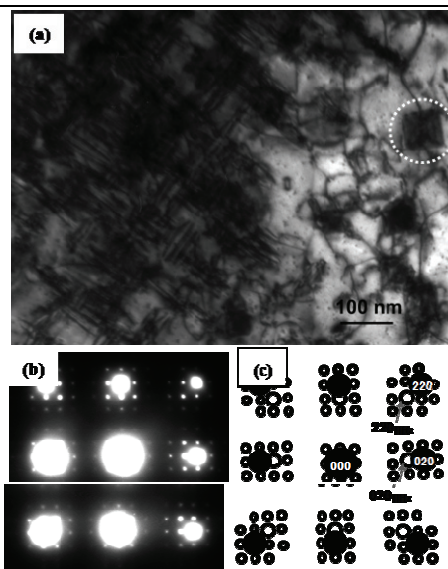


Fig. 2 TEM images of Cu-3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 12 h, viewed along the [001]_{Cu} zone axis. (a) BFI, (b) SADP taken from a cuboidal contrast (marked by the dotted circle in (a)), and (c) a schematic diagram of (b). In (c), the positions of the diffraction spots from Cu_{ss} phase are marked by the filled circles, and direct and multiple diffraction spots from TiH₂ phase by large and small open circles, respectively.

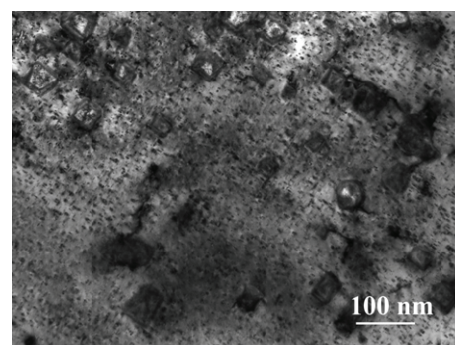


Fig. 3 BFI of the Cu-3 at. % Ti alloy aged at 500 °C for 48 h, which is viewed along the [001]_{Cu} zone axis, showing the contrasts corresponding to Cu₄Ti and TiH₂ phases.

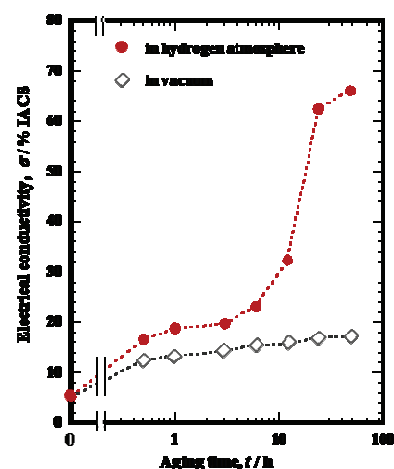


Fig. 4 Electrical conductivity of Cu-3 at. % Ti alloy aged at 500 °C in the hydrogen atmosphere and in a vacuum as a function of aging time.