

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560697

研究課題名（和文） ポストコルソンを目指した高強度銅基合金の組織制御

研究課題名（英文） Microstructural control of high-strengthened copper alloys for post-Corson alloy

研究代表者

藤居 俊之 (FUJII TOSHIYUKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：40251665

研究成果の概要（和文）：

本研究は、電子・電気機器の配線材料として用いられてきた銅合金のさらなる高強度化、並びに高導電化の要求が高まることを背景として、既存の銅合金の特性を超える新たな合金開発を行う上で必須となる組織制御に関する基礎的知見を得ることを目的として実施した。本研究の成果の1つとして、未普及のCu-Co-Si合金が導電率特性において既存のコルソン(Cu-Ni-Si)合金を上回ることを明らかにし、実用化の可能性を見いだした。

研究成果の概要（英文）：

Cu-Ni-Si (Corson) alloys have been used as lead frames and connectors in electrical devices. The emphasis of this study is on the microstructural characteristics of newly developed post-Corson alloys with high strength and high electrical conductivity. In this study, we found that the Cu-Co-Si alloys are one of the candidate materials for electrical devices since the electrical conductivity of the aged Cu-Co-Si alloys is significantly higher than that of the aged Cu-Ni-Si alloys, while the tensile strengths of both alloys are comparable to each other.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 2008年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2009年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：材料組織学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：電子・電気材料，銅合金，材料組織，時効硬化，析出強化

1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車，コンピューター，プラズマディスプレイなどには様々な電装部品が組み込まれているが，この中のコネクタ材にはいわゆるコルソン(Cu-Ni-Si)合金が用いられ

ている。コルソン合金は，多くの銅合金の中で強度も導電率も中程度の特性を示し，両者のバランスに優れる点からコネクタ材として用いられてきた。また，コルソン合金の強度と導電率を超える既存の合金として Cu-Be

合金があるものの、合金が高価であることに加えて Be に毒性があることから、伸銅メーカーは使用を避ける方向へ進んでいる。さらに電装部品の小型化、高密度化が進んでいることを反映して、既存のコルソン合金の強度と導電率を超え、Cu-Be 合金の代替が可能な“ポストコルソン合金”の開発が産業界から強く望まれている。

(2) コルソン合金の強度、組織、導電率、耐応力緩和特性等は、国内外において学術的にも研究が進められてきた。研究代表者らはこれまでにコルソン合金の時効組織を詳細に観察し、合金強度を担う Ni_2Si 粒子の形態および Cu 母相との方位関係を明らかにしてきた。斜方晶 Ni_2Si 粒子の特徴の一つとして、時効が進むにつれ粒子が母相の特定方向に成長し、このことが Cu-Ni-Si 合金の強度低下に強く影響していることがわかった。そして、より等方的な形状を保った粒子を均一微細に析出させることが合金強度向上に不可欠な組織学的因子の一つであると結論できた。すなわち、 Ni_2Si 粒子による析出強化のみに依存したコルソン合金の高強度化には限界があり、新たな析出相による強化を図った組織制御が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、 Ni_2Si 粒子より優位な析出強化機構を発現する析出相は何かを明らかにし、導電率が 50%IACS 程度確保され、且つ、降伏強度が 700MPa を超える高強度銅基合金の実現を目指す。本研究においては、高強度化と高導電化の2つの観点からポストコルソン合金の開発に取り組む。

3. 研究の方法

(1) Cu-Cr-Si, Cu-Co-Si, Cu-Co-Fe 合金を溶製し、それぞれの合金で単結晶を育成する。合金組成の選定に当たっては、振動メーカーの助言を得る。

(2) 作製した単結晶を種々の温度および時間で時効し、析出した粒子を透過電子顕微鏡観察し、粒子の結晶構造、形状、体積分率、さらに母相との方位関係等を調べる。析出粒子の形状については、弾性論による理論解析を進め、学術的な解釈を試みる。得られた組織観察結果をもとに、転位論の観点からコルソン合金に比して高強度化が図れるか否かを予測した上でビッカース硬度測定および引張試験を行う。適宜、合金組成の見直しを行い、特性向上を図る。

(3) 時効試料の機械的強度測定と並行して、4 端子法による電気抵抗測定を行う。各種合金において、高強度化に有意な条件、高導電

化に有意な条件を明らかにする。

(4) 合金の熱処理のみによって得られる特性を明確にした上で、さらなる高強度化を目的として、時効前の加工を導入する。具体的には、試料を溶体化処理後に圧下率 70%程度まで冷間圧延し、その後の時効処理による強度と導電率の変化を調べる。

(5) 以上の実験結果を総括し、ポストコルソン合金として実用化の可能性を有する合金種、熱処理条件等を検討する。

4. 研究成果

(1) 2つの異なる組成の Cu-Cr-Si 合金を溶製し、各合金について種々の時効温度、時効時間におけるビッカース硬度、導電率、内部組織を調べた。Cu-Cr-Si 合金においては、図 1 に示すとおり、時効により Cr_3Si 粒子が析出することを見いだした。時効材の強度を従来の Cu-Ni-Si 合金（コルソン合金）と比較したところ、単純な等温時効のみではコルソン合金を超える強度は得られないことがわかった。

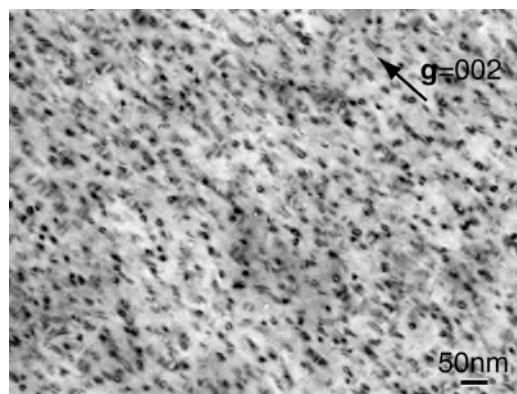


図1 Cu-Cr-Si 合金を 773K で 24h 時効したときの組織。

(2) しかし、Cu-Cr-Si 合金の導電率については、十分な時効により 70%IACS を超える値を示し、コルソン合金より優れた導電特性を有することが明らかになった。この結果より、合金添加元素として Cr を用いることは、銅基合金の導電率を改善するために積極的に利用可能であることが示された。

(3) 一方、Cu-Co-Si 合金においては、図 2 に示すとおり、時効組織として斜方晶の Co_2Si 粒子が析出することを見いだした。本合金の強度と導電率の特性を調べた結果、単純な等温時効のみを施した試料において、従来のコルソン合金に匹敵する強度と導電率を得ることができた。ここで注目すべき点は、1) 等温時効のみによってコルソン合金の強度と導電率が再現できること、2) コルソン合金と

同程度の強度と導電率を得るには、Co の添加量は Ni の約半分には抑えられること、である。すなわち、Cu-Co-Si 合金の組成のさらなる最適化と加工熱処理の工夫によって、本合金をポストコルソン合金として位置づけることが可能であることが明らかとなった。

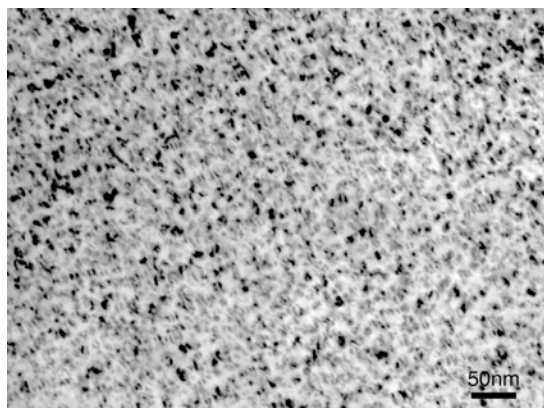


図2 Cu-Co-Si 合金を 723K で 2h 時効したときの組織。ナノサイズの Co_2Si が析出している。

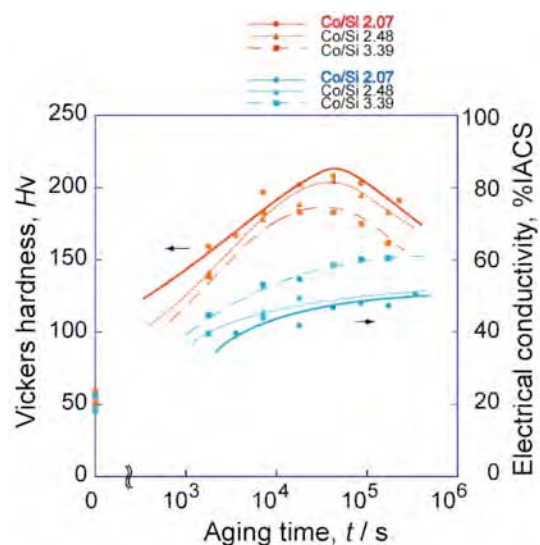


図3 Cu-Co-Si 合金における Co/Si 比に依存した硬度と導電率の時効による変化。

(4) Cu-Co-Si 合金において、Co 濃度と Si 濃度の最適化を行ったところ、図3に示すとおり、合金の組成比 Co/Si がほぼ2となるとき強度の最大値が得られることがわかった。実用化されているコルソン合金における Ni 濃度とほぼ同程度まで Co 濃度 (2.1wt%) を高めた Cu-Co-Si 合金の時効材の特徴として、コルソン合金とほぼ同程度の強度を有する合金の導電率は、コルソン合金のそれに比べて高くなることを見出した。また、時効前の加工により、粒子の核生成・成長が促進される

ことも明らかとなった。以上の研究より、Cu-Co-Si 合金は高導電性材料としての用途を考えると、コルソン合金に比べて優位性を持つと結論できる。

(5) Cu-Co-Si 合金に焦点を絞り、実用上の熱処理条件の最適化を図るために、溶体化処理温度域での溶質原子の固溶度を確定する実験を行った。図4に示すとおり、電気抵抗測定から得た Cu-Co₂Si 擬二元系の 1323K における固溶度は、2.13at% となり、過去に報告されていた値より小さいことが明らかとなった。固溶度を超える Co および Si を合金化した試料では、溶体化処理温度を 1273K 以上に設定すると、焼き入れ過程で Co_2Si 粒子の粒内析出、粒界析出が生じ、さらに時効を行うと粒界析出粒子の粗大化にともない、時効試料の延性が低下することを見いだした。

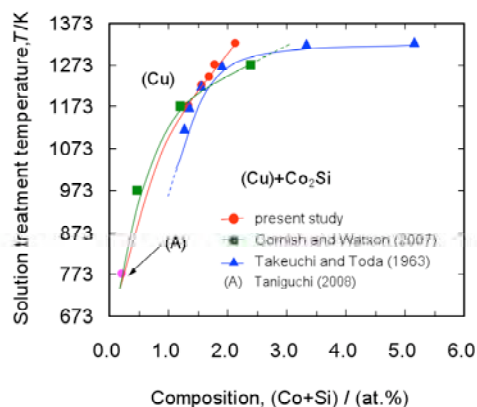


図4 Cu-Co₂Si 擬二元系状態図。赤線が本研究で得た固溶限。

(6) Cu-Co-Si 合金において、強度と導電率のバランスに着眼すれば、強度 700MPa 以上、導電率 55%IACS の特性を熱処理のみによって引き出すことは可能である。本研究では、溶体化処理温度に加えて、溶体化処理温度での等温保持時間に依存して、焼き入れ試料の導電率や強度に違いが生じることも明らかにした。これらの性質は、Cu-Co-Si 合金に特有の性質であり、工業上は溶体化処理条件に大きな制約が生じることを示唆している。

(7) Cu-Co-Si 合金を実用合金として設計するに当たっては、Co および Si 濃度を固溶限以下におさえ、溶体化処理時の析出を抑制することが必須となる。さらに、時効処理、加工熱処理等の組み合わせにより、導電率を向上させれば、本合金の本質的な性能を引き出すことが可能となること明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① T. Fujii, H. Kamio, Y. Sugisawa, S. Onaka and M. Kato: Cyclic Softening of Cu-Ni-Si Alloy Single Crystals under Low-Cycle Fatigue; *Materials Science Forum*, (2010). 掲載決定 査読有
- ② C. Kanno, K. Aoyagi, T. Fujii and M. Kato: Shape evolution of fcc Co-Fe precipitate particles during coarsening in a Cu matrix; *Philosophical Magazine Letters*, (2010). 印刷中 査読有
- ③ C. Kanno, T. Fujii, H. Ohtsuka, S. Onaka and M. Kato: Effects of magnetic field on shape evolution of Fe-Co particles in a Cu matrix; *Philosophical Magazine*, 89, 747-759 (2009). 査読有
- ④ C. Kanno, T. Fujii, H. Ohtsuka, S. Onaka and M. Kato: Effects of magnetic field on solid solubility of Fe and Co in a Cu matrix; *Proceedings of the 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden Germany*, pp. 777-779 (2009). 査読無
- ⑤ R. Shima, C. Kanno, T. Fujii, Hideyuki Ohtsuka, S. Onaka and M. Kato: Effects of magnetic field on variant selection of bcc Fe-Co particles in a Cu matrix; *Proceedings of the 6th International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, Dresden, Germany*, pp. 769-772 (2009). 査読無

〔学会発表〕(計14件)

- ① 藤居俊之: 巨大ひずみ加工により作製した超微細粒銅の繰返し変形挙動; 銅及び銅合金研究強化・産学連携事業, 第2回研究発表会, 2009年8月27日, 東京・霞が関
- ② T. Fujii: Variant Selection of Grain-Boundary Fe-Co Particles in Cu Bicrystals; THERMEC'2009, 2009年8月27日, ドイツ・ベルリン市
- ③ 青柳憲司, 菅野千晴, 藤居俊之, 尾中晋, 加藤雅治: Cu母相におけるCo-Fe粒子の成長に伴う形状変化, 日本金属学会秋期(第145回)大会, 2009年9月15日, 京都大学
- ④ 高柳哲志, 谷口佳, 深町一彦, 江良尚彦, 桑垣寛, 尾中晋, 加藤雅治, 藤居俊之: Cu-Co-Si合金の時効組織と強度; 日本金属学会秋期(第143回)大会, 2008年9月24日, 熊本大学
- ⑤ 藤居俊之: Cu-Co-Si合金の実用性は望めるか; 銅及び銅合金研究強化・産学連携事業,

第1回研究発表会, 2008年8月6日, 東京・霞が関

⑥ 高柳哲志, 深町一彦, 江良尚彦, 冠和樹, 桑垣寛, 藤居俊之, 尾中晋, 加藤雅治: Cu-Cr-Si合金の加工熱処理による組織と強度の変化; 第47回銅及び銅合金技術研究会講演大会, 2007年11月15日, 関西大学

〔その他〕

ホームページ等

http://kamonohashi.iem.titech.ac.jp/fujii_folder/fujii/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤居 俊之 (FUJII TOSHIYUKI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号: 40251665

(2) 研究分担者

尾中 晋 (ONAKA SUSUMU)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号: 40194576

加藤 雅治 (KATO MASAHARU)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号: 60161120