

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246123

研究課題名(和文)水素中時効によるCu等非鉄系合金の新しい析出モードと高機能化

研究課題名(英文)Improvements of properties of Cu-based alloys by aging in hydrogen atmosphere in being associated with new precipitation mode

研究代表者

岡田 益男 (OKADA, Masuo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：80133049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,600,000円

研究成果の概要(和文)：現用のCu系合金の水素中時効熱処理による引張強度と導電率の同時向上を検討した。Cu-Ti合金では水素中時効熱処理に最適な組成はCu-3mass%Tiであり、水素中時効熱処理後に150℃程度の真空中熱処理により、引張強度を維持しながら曲げ加工性と導電率を同時に向上させることができた。コネクタ材料であるCu-Cr-Zr系合金に0.5mass%Tiを含有させ、水素中時効熱処理を施すことにより特性が向上した。Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti合金において、400℃で5hの水素中時効熱処理により、圧延材と比較し、強度と導電率が向上し、それぞれ665MPaと56%IACSの値が得られた。

研究成果の概要(英文)：Effects of hydrogen heat-treatment on mechanical and electrical properties of commercialized copper-based alloy were investigated. Optimum composition of Cu-Ti alloy for strength enhancement by hydrogen heat-treatment was Cu-3mass%Ti. It was found that hydrogenation followed by heat-treatment in vacuum was effective to enhance the workability of the alloys and its electrical conductivity. The addition of Ti into Cu-Cr-Zr alloys heat-treated in hydrogen was effective to improve their tensile strength. The tensile strength and electrical conductivity of the Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti alloy after hydrogen heat-treatment at 400℃ for 5h were 665MPa and 56%IACS, respectively.

研究分野：材料工学

キーワード：水素機能 Cu-Ti合金 Cu-Cr-Zr合金 Cu-Cr-Zr-Ti合金 スピノーダル分解 水素中時効熱処理 水素有効

1. 研究開始当初の背景

最近、材料分野では 21 世紀の環境調和型材料プロセスの一つとして、水素の有効利用、すなわち水素を水素原子(プロチウム)としてサブナノ格子物質に侵入させ、結晶構造や組織を変化させ諸特性を向上させるプロセス技術が注目されている。

研究代表者らは、現用の Al-Mg 系、Cu-Ti 系、Cu-Mg 系合金に対して水素吸放出熱処理を施すことにより、HDDR 反応が誘起され、結晶粒が数 10nm オーダーに微細化されることを世界で初めて見出した。

結晶粒微細化の研究を推進する中で、代表者らは、導電性材料として広く利用されている Cu-3mass%Ti 合金に水素中熱処理(約 350°C)を施すことで、通常両立が困難な高強度(1100MPa)と高導電率(21% IACS)を同時に発現させることに成功した。これは Cu-3mass%Ti 合金において約 550°C 以下で起こるスピノーダル変態に水素吸放出が関与することで、これまでにない新規二相分離組織が得られたことに起因する。すなわち、通常 Cu-3mass%Ti 合金の時効では Cu-rich 相と Ti-rich 相への 2 相分離が進行するが、水素が導入されると Ti-rich 相中の Ti は拡散してきた水素と反応し、また、Cu-rich 相中の Ti も水素と反応し微細な TiH₂ を形成する。これにより、2 相の組成差が準安定状態図から予想される差よりも大きくなるため、機械強度が増加すると共に、Cu-rich 相の Cu 濃度が高くなり導電率も同時に飛躍的に向上したものと推察される。

2. 研究の目的

前述したように、時効硬化する合金について、水素処理によりこれまで得られなかった新しい微細組織や特性の飛躍的向上が期待できる。そこで本研究では、Ti や Mg 等の水素との親和力の強い元素を含有させた Cu、Al 系の非鉄系時効硬化型合金を対象として、水素処理という新技術が、二相分離・時効組織に及ぼす影響を明らかにし、さらに、機械的特性や電気的特性の向上の可能性の有無について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

研究の対象とする合金系は Cu 系や Al 系の現用合金において、二相分離や時効析出反応中に水素と反応を起こすような親和力の強い元素(Ti や Mg 等)を含むものとした。

(1) Cu-Ti 系合金におけるプロチウム処理がもたらす新組織と最適な Ti 組成の検討を行い、Cu-Ti 系合金においてプロチウム処理条件と微細組織の関係を明らかにする。実験試料組成としては、Ti 含有量を 1~5.5mass% に変化させ、プロチウム処理に最適な Ti 量を検討した。

また、Al-Mg-Si 系合金(6000 系)、Al-Zn-Mg 系合金(7000 系)(展伸用アルミニウム合金)

などの現用 Al 系時効硬化合金へのプロチウム処理の適用可能性の有無を検討した。しかし、Al-Mg-Si 系合金や Al-Zn-Mg 系合金の箔、線材、粉末の微細組織および機械的強度について水素中時効熱処理の効果の有無を調査したが、明瞭な効果は確認できなかった。従って、研究開始当初の計画を変更して、次に述べるコネクタ材料として重要な Cu-Cr-Zr 系合金を対象として調査することとした。

(2) 電力供給用コネクタ材料としての重要性が高まっている Cu-Cr-Zr 系合金は、Cr, Zr の Cu に対する固溶度が小さいことを利用した時効析出強化型高導電率 Cu 系合金である。水素との親和性の高い Zr を含む本系合金においても水素中時効処理による特性の向上が期待されることから、この合金に対して水素中時効処理を施し、組織および引張強度・導電率の変化を検討した。

(3) また、Ti 添加した Cu-Cr-Zr 系時効強化型合金についても同様に調査した。

4. 研究成果

(1) Cu-Ti 系合金において水素処理に最適な Ti 組成の検討を行った。図 1 に Cu-Ti 合金の圧延まま材と、350°C、48 時間で 7.5MPa 水素中時効処理後の引張強度と導電率の Ti 量依存性を示す。これより、3mass%Ti 付近において引張強度と電気伝導率が最も高くなることが分かった。また、わずか 1mass% の Ti 含有量でも水素中時効処理が特性向上に寄与していることは興味深い。これは、微量の Ti とその水素化反応がスピノーダル分解組織に大きな影響を及ぼすことを示唆している。

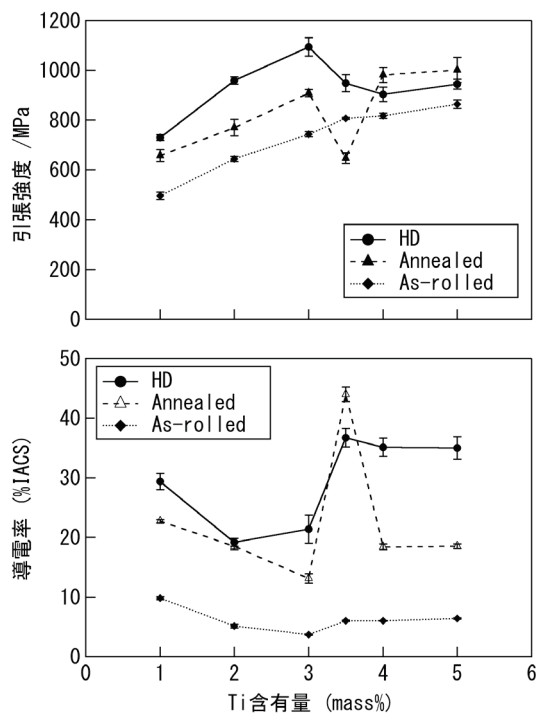


図 1 水素中(HD)およびアルゴン中(Annealed)で時効熱処理した Cu-x mass%Ti 圧延材の引張強度と導電率

続いてCu-Ti系合金の水素処理後の最適脱水素処理の検討を行うために、水素中時効熱処理されたCu-3mass%Ti合金の水素の熱放出スペクトルを測定した(図2)。

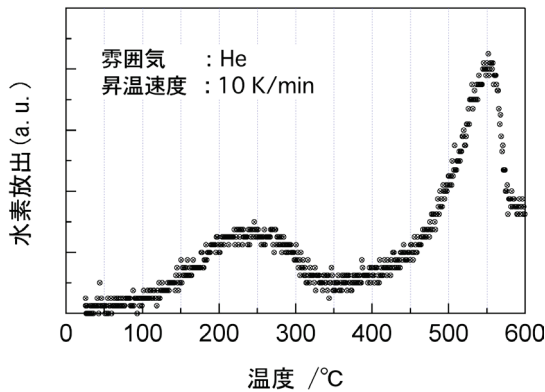


図2 水素中時効熱処理したCu-3 mass%Ti合金の水素の熱放出スペクトル

水素化処理されたCu-Ti合金では、水素が約100~150°Cおよび350°Cで放出されることが確認され、2種類の水素の存在状態があるものと推察される。そこで、水素中時効熱処理した合金に対して各温度で真空中脱水素熱処理を施したところ、低温側の水素のみを脱水素することで強度の低下をほとんど起こさずに、曲げに対する割れ強度を向上させることが判明した。

Cu-Ti系合金の水素化による新組織と高強度、高導電率との関連性の検討を行ったところ、スピノーダル分解温度領域内で、水素中時効処理することで強度が顕著に上昇することが明らかとなり、研究開始当初に予想した強化機構の仮説を示唆する結果が得られた。さらに、Ti水素化物の析出によるCu母相中のTi濃度低下が、合金全体の高導電率化に寄与することが分かった。すなわち、Cuなど水素と親和性の低い元素を主成分とした時効析出型合金において、Tiのように水素と親和力の大きな元素を含有させることで強度と電気伝導率の同時向上が図られることが判明した。そこで、次に示すCu-Cr-Zr系およびCu-Cr-Zr-Ti系合金について、水素中時効熱処理の適用の有無を検討した。

(2) 図3にCu-0.2Cr-x mass% Zr合金の圧延まま材(以後圧延材と略)、350°C、48時間で7.5MPa水素中時効処理した試料、および、熱処理のみの効果を確認するために0.1MPaのArで熱処理を施した試料のX線回折図を示す。全ての試料においてfcc-Cu母相が観察され、格子定数は合金組成や熱処理条件によらずほぼ一定であった(0.3618-0.3619 nm)。また他の文献と同様にCrやCr化合物の析出物は観察されず、これは極めて微細で少量の析出物が組織内に分散しているためと考えられる。また、Cr-0.2Cr-0.6ZrおよびCr-0.2Cr-1.2Zr合金の圧延材およびAr中熱処理材に

おいてはCu₅Zr相が観察された。一方、水素中時効熱処理した試料においては、全ての組成においてZr水素化物(ZrH₂)が観察された。このことから、水素中時効熱処理によってCu₅Zr相が不安定になり、ZrH₂を形成したと考えられる。水素中時効熱処理した0.15、0.6および1.2 mass% Zr合金の水素含有量は、それぞれ31、110、263 ppmであった(圧延材およびAr中熱処理材は5ppm以下)。この水素含有量の全てがZrH₂の生成に費やされたとすると、どの合金組成においても含有するZr量の約40%が反応に寄与したと計算される。また、透過電子顕微鏡(TEM)観察において、約20-100nmのZr水素化物および約5-20nmのCu₅Zr相が観察された。

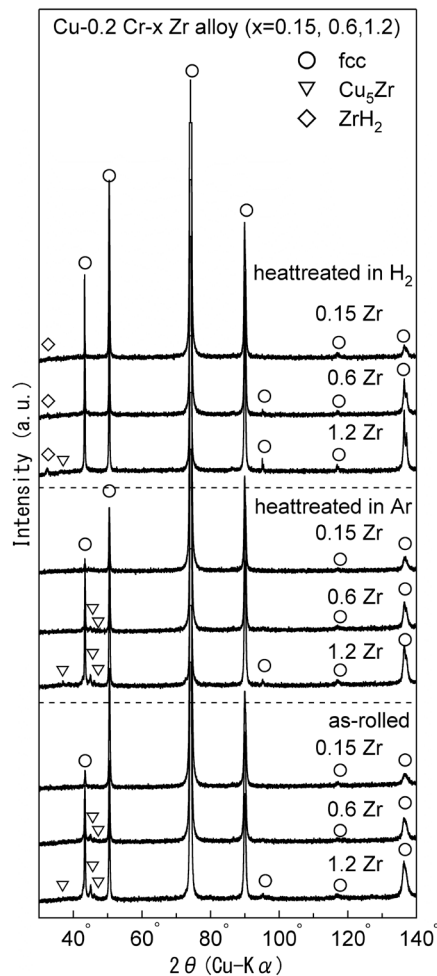


図3 350°C、48時間で7.5MPa水素中時効処理材および0.1MPaのArで同様の熱処理をしたCu-0.2Cr-x mass% Zr圧延材のX線回折図

図4にCu-0.2Cr二元系合金およびCu-0.2Cr-xZr(x=0.15, 0.6, 1.2)合金の各熱処理後の導電率と引張強度を示す。Cu-0.2Cr二元系合金においては雰囲気によらず400°C以上の熱処理によって導電率および引張強度が増加した。一方で、Zrを含有するCu-0.2Cr-xZr(x=0.15, 0.6, 1.2)合金では、Ar中熱処理との比較において、水素中

時効熱処理によって導電率は増加するが、強度は著しく低下することが分かった。これは Cu-Cr-Zr 合金を析出強化する Cu_5Zr 析出物が水素化によって一部分解した為と考えられる。

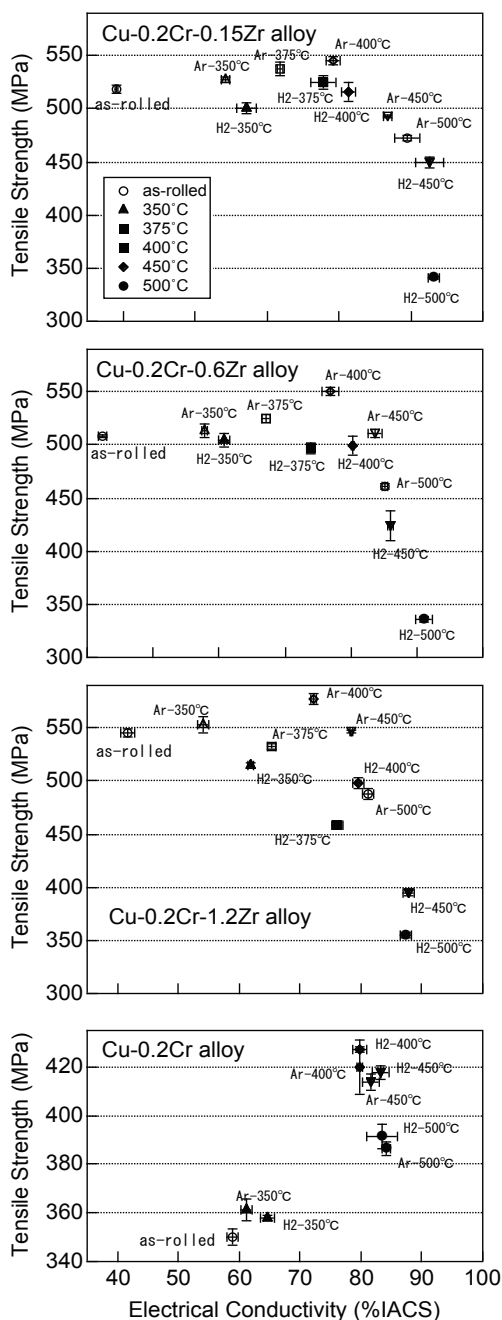


図4 Cu-0.2Cr および Cu-0.2Cr-xZr ($x = 0.15, 0.6, 1.2$)合金の各熱処理後の導電率と引張強度

また、導電率の上昇は Cu 母相中に固溶していた Zr が水素化物として析出し、Cu 母相の Cu 濃度が増加した為と考えられる。400°C で 5 時間の水素中時効熱処理した Cu-0.2Cr-0.15Zr, 0.5Zr および 1.2Zr 合金の引張強度と導電率は、それぞれ 516 MPa と 81% IACS、500 MPa と 80% IACS および 497 MPa と 80% IACS であった。また、450°C で水素中時効熱処理

した Cu-0.2Cr-0.15Zr は熱処理前の約 450 MPa の強度を維持したまま、90% IACS 以上の高導電率を示した。

(3) これまでにスピノーダル分解反応の進行中に水素を導入することにより、Cu-Ti 系合金においてこれまでに報告のない新規で微細な組織が得られ、機械・導電特性も向上することが明らかとなった。そこで前節で他の合金への展開として、Cu-Cr-Zr 系合金に水素中時効熱処理を施し、その組織や特性の変化について調査を行ったが、アルゴン中熱処理を施したものと比較して、出現相に大きな違いはなく、強度は低下する合金があった。そこで、一部の Zr を Ti に置き換えた組成において機械強度の向上の有無について検討を行った。

図5に未処理(圧延まま)、および、350-500°C、5時間で7.5 MPaの水素中時効熱処理を施した Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の X線回折図を示す。圧延まま材においては、 Cu_5Zr と fcc-Cu 母相(格子定数:0.3623nm)が観察された。水素中時効熱処理後は Cu_5Zr が消失し、Cu 母相の格子定数は減少した。400°C 以上の水素中時効熱処理では ZrH_2 が生成したが、母相の格子定数はほぼ同じ 0.3616 nm であった。

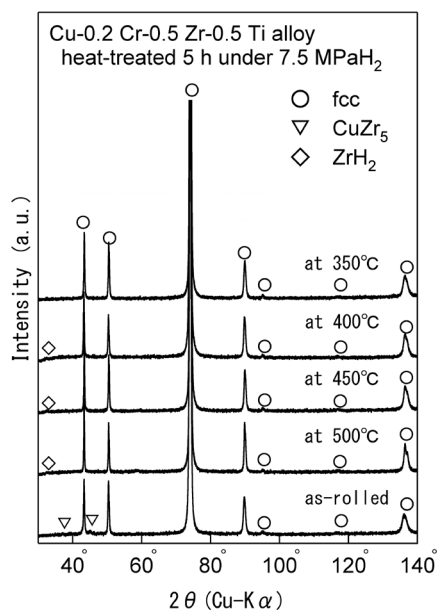


図5 350-500°C、5 h、7.5 MPa 水素中時効熱処理を施した Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の X線回折図

400°C で水素中時効熱処理された Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の TEM 観察では、Cu 母相中におよそ 20-40nm の ZrH_2 が観察されたが、Ar 中で同様の熱処理を施した合金においては、 ZrH_2 や Zr 化合物の析出物は観察されなかった。

図6に水素中および Ar 中で時効熱処理された Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の引張強度と導電率を示す。なお、圧延材は各々 530 MPa

と 13% IACS であった。水素中と Ar 中で熱処理された合金を比較すると、水素中時効熱処理により導電率は増加し、350℃および 400℃の熱処理においては引張強度も増加した(400℃の水素中時効熱処理で 665 MPa、56% IACS)。そこで熱処理温度を 400℃として、時間を 1-72h に変化させ、水素中および Ar 中で時効熱処理した Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の引張強度と導電率を図 7 に示す。水素中時効熱処理時間が長くなるほど導電率は増加したが、引張強度は 5h で処理した合金が最も高かった。

前述したように、Cu-Ti 二元系合金においては Ti をわずか 1mass% 含有させるだけで強度が上昇し、スピノダル分解組織に影響を与えたが、Cu-0.2Cr-0.6Zr 合金においても、わずか 0.5mass% の Ti 含有で水素中時効熱処理の効果が得られることが分かった。

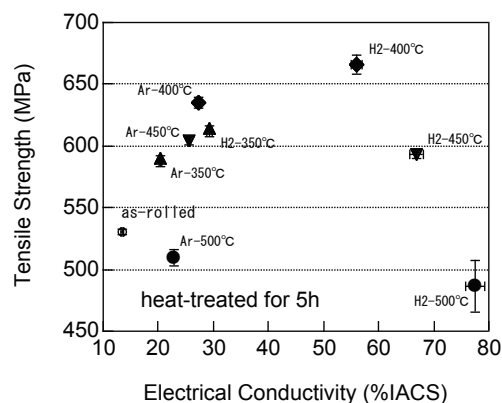


図 6 350-500℃で 5h の 7.5MPa 水素中および 0.1MPa の Ar 中で時効熱処理した Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の引張強度と導電率

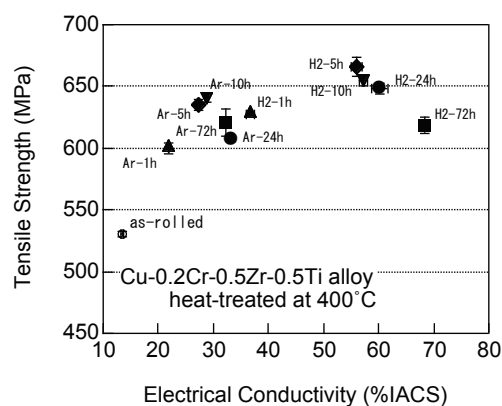


図 7 400℃で 1-72h の 7.5MPa 水素中および 0.1MPa の Ar 中で時効熱処理した Cu-0.2Cr-0.6Zr-0.5Ti 合金の引張強度と導電率

最後にさらなる導電率向上のため、より Ti 含有量の低い Cu-0.2Cr-0.6Zr-x mass%Ti 合金について検討を行った。図 8 に 400℃、5 時間および 24 時間で 7.5MPa 水素中時効熱処理

理を施した Cu-0.2Cr-0.6Zr-x mass%Ti 合金の引張強度と導電率を示す。水素中時効熱処理された合金では、Ti 量の増加に伴い導電率は上昇するが、強度は顕著に減少した。しかし、同じ熱処理条件(400℃, 24h)で比較した場合、わずか 0.1mass%Ti の添加でも導電率の向上に著しい効果(Ar 中熱処理後の導電率(42%IACS)に対して水素中時効熱処理後の導電率(75%IACS))が認められることは、今回開発された合金系と水素プロセスの有効性を示すものであると判断される。

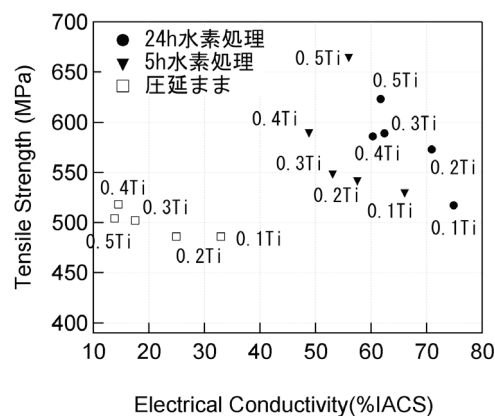


図 8 400℃で 5h および 24h で 7.5MPa 水素中および 0.1MPa の Ar 中で時効熱処理した Cu-0.2Cr-0.6Zr-x mass%Ti (X= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 合金の引張強度と導電率

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Atsunori Kamegawa, Yuta Abiko, Takahiro Kuriwa and Masuo Okada, Microstructures and Electrical-Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr and Cu-Cr-Zr-Ti Alloys Heat-treated in Hydrogen, Proceedings of the eighth triennial Pacific Rim International Congress for Advanced Materials and Processing, 査読有、PRICM-8、2013、pp2461-2468
<http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470943092.html>
- ② Masuo Okada, Jun Nakahigashi, Asaya Fujita, Miho Yamauchi, Atsunori Kamegawa, New useful function of hydrogen in materials, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、Vol. 580、2013、pp. S401-S405
10.1016/j.jallcom.2013.03.225
- ③ Atsunori Kamegawa, Takahiro Kuriwa, Masuo Okada, Effects of dehydrogenation heat-treatment on electrical-mechanical properties for

hydrogenated Cu -3mass% Ti alloys、
Journal of Alloys and Compounds、査読
有、Vol. 566、2013、pp. 1-4
10.1016/j.jallcom.2013.02.121

たが、資格喪失により平成 23 年度研究
開始時に分担者から外れた。）

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 亀川厚則、高圧合成法による新規水素貯蔵材料の探索と水素を利用した熱処理と材料設計、水素エネルギー協会 第 146 回定例研究会(基調講演)、2015 年 2 月 2 日、東京大学(東京都文京区)
- ② 岡田 益男、亀川 厚則、水素の有効機能と新規(Mg, Li)系水素化物の超高压合成、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市)
- ③ Atsunori Kamegawa, Yuta Abiko, Takahiro Kuriwa and Masuo Okada、Microstructures and Electrical-Mechanical Properties of Cu-Cr-Zr and Cu-Cr-Zr-Ti Alloys Heat-Treated in Hydrogen、8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8)、2013 年 8 月 8 日、ハワイ州ワイコロア(アメリカ合衆国)
- ④ 亀川厚則、超高压合成法による新規水素貯蔵材料の探索と水素プロセスによる合金の微細組織変化、日本金属学会春期大会(招待講演)、2013 年 03 月 28 日、東京理科大学(東京都新宿区)
- ⑤ 亀川厚則、竹田悠吾、栗岩貴寛、岡田益男、水素中時効処理により Cu-3mass%Ti 合金に導入された水素の熱的安定性と脱水素熱処理条件による合金の電気的・機械的特性の変化、日本金属学会秋期大会、2011 年 11 月 8 日、沖縄コンベンションセンター(沖縄県宜野湾市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 益男 (OKADA, Masuo)
東北大学・大学院工学研究科・名誉教授
研究者番号：80133049

(2) 研究分担者

亀川 厚則 (KAMEGAWA, Atsunori)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90292242

(3) 研究協力者

栗岩 貴寛 (KURIIWA, Takahiro)
(申請時は研究分担者として参画予定でい