

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686104

研究課題名(和文)水素中時効による高強度・高導電性チタン銅合金の開発原理

研究課題名(英文)Improvement of strength and conductivity for Cu-Ti alloys aged in a hydrogen atmosphere

研究代表者

千星 聡 (Semboshi, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00364026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円、(間接経費) 5,550,000円

研究成果の概要(和文)：時効硬化型Cu-Ti合金の水素中時効による強度-導電性バランス向上の機構を理解し、更なる高性能化を検討した。溶体化Cu-Ti合金を水素中時効すると、従来法(真空中時効)と比べて強度特性を維持したまま導電性を著しく向上できる。高強度化は、従来法と同様に合金中に長さ数10 nmの微細Cu<sub>4</sub>Tiが析出することに起因する。高導電率化はCu<sub>4</sub>Tiと共にTiH<sub>2</sub>が析出したため母相中の残留固溶Ti量が効率よく低減したためである。本手法では時効温度、水素圧、時効前試料への予備加工が制御因子となる。得られた知見を総括して工程を最適化すれば、引張強度950MPa以上、導電率25%以上の合金板材を作製できる。

研究成果の概要(英文)：We attempted to prepare Cu-Ti based alloys with a high strength and a high electrical conductivity by hydrogenation procedures. The electrical conductivity of Cu-Ti alloys was significantly improved without degradation of the mechanical properties by aging in a hydrogen atmosphere. The strengthening was primarily due to fine dispersion of needle-shaped Cu<sub>4</sub>Ti precipitates, which was similar with the case of conventional aging in vacuum. The enhancement of the conductivity was due to a reduction of a concentration of solute Ti in the matrix phase, which was caused by co-precipitation of Cu<sub>4</sub>Ti and TiH<sub>2</sub>. The balance of the strength and conductivity was improved by aging under a higher hydrogen pressure at a low temperature. Prior-deformation before aging was also useful to improve the properties. Eventually, we demonstrated that optimizing the thermomechanical process conditions imparted an excellent balance of strength and conductivity, of more than 950 MPa and 25% IACS, respectively.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：組織制御 銅合金 水素 相変態 時効析出 力学特性 電気伝導性 構造評価

## 1. 研究開始当初の背景

電子機器の小型化や効率化のニーズに呼応するためには、リードフレーム、コネクタなどを構成する銅合金の高強度化、高導電性化が重要である。現在、高強度コネクタ材料として汎用されているのは強度-導電性のバランスに卓越したベリリウム銅 (Cu-Be) 合金である。しかし、ベリリウムが毒性をもち希少で高価なため、代替材料が切望されている。その候補としてチタン銅 (Cu-Ti) 合金がある。Cu-Ti 合金は力学特性に優れ、毒性・希少性の問題もない。しかし、導電率は Cu-Be 合金の半分以下であるために、その用途は強度を重視する部位に限定される。もし Cu-Ti 合金の強度特性を維持したまま導電率を克服する技術があれば、本合金は社会環境に適した至高のコネクタ材料として多くの用途に利用される。

これを実現する方法として、申請者らは Cu-Ti 合金を水素と反応させることを国内外で初めて発案した。これは、水素は銅とは反応しにくい、チタンとは親和性が高く安定な水素化物を生成することから提案したものである。そして、研究に着手し、Cu-Ti 合金を水素中で時効することにより、従来材 (真空中時効材) と同等の引張強度が付与されるとともに、従来材と比較し導電率が著しく向上することを見出した。これは、水素中時効でも  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  が微細析出すること、水素拡散にともなうチタン水素化物相 ( $\text{TiH}_2$ ) の生成により固溶体中の Ti 量が減少したことに起因している。

## 2. 研究の目的

これまでの研究では、水素中時効による Cu-Ti 合金の高強度化・高導電率化の可能性と両特性に及ぼすプロセス条件 (時効時間・温度、水素圧力) の影響を調査し、従来法よりも導電率を向上させることに成功した。一方で、水素中時効は Cu-Ti 合金での「時効析出」と水素拡散による「水素化反応」が複合した新規の手法であるため、これによる組織変化は複雑で不明な点が多く残される。これまでの成果を普遍的に発展させ、合金開発を効率よく継続的に遂行するためには、特性発現の機構とそれに立脚した合金設計・組織制御法の指導原理が必要不可欠となる。

本研究では、(1)水素中時効にともなう Cu-Ti 合金の高強度化・高導電率化のメカニズムを平衡論・速度論を基調とした金属組織学の立場から解明すること、(2)獲得した成果を基にして適切な組織制御法を提案し、材料の特性制御と用途開発のための指導原理を確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Cu-Ti 合金の析出挙動の機構解明

Cu-Ti 合金の力学的性質は時効にともなう組織変化に起因するため、析出挙動に関して 1970 年前半から数多くの報告がある。これによれば、時効初期ではスピノーダル分解による濃度変調が起こり、その後準安定相である  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  (正方晶:  $I4/m$ ,  $a = 0.583 \text{ nm}$ ,  $c = 0.362 \text{ nm}$ ) が針状に微細分散し、過時効条件では安定相が結晶粒界からセル状に不連続析出するとされる。一方で、未明な部分も残されている。例えば、時効初期ではどの程度の濃度変調が起るかは電子線回折図形の解析により検討されているものの、定量的な精度と信頼性に懸念がある。セル状析出物は組成比が  $\text{Cu/Ti} = 3$  の斜方晶構造 ( $\text{Cu}_3\text{Ti}$ :  $Pm\bar{m}n$ ,  $a = 0.453 \text{ nm}$ ,  $b = 0.435 \text{ nm}$ ,  $c = 0.517 \text{ nm}$ ) をもつという説と、 $\text{Cu/Ti} = 4$  ( $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ :  $Pm\bar{m}n$ ,  $a = 0.453 \text{ nm}$ ,  $b = 0.434 \text{ nm}$ ,  $c = 1.293 \text{ nm}$ ) の斜方晶という説があるが、両者の構造は非常に類似しているため、X 線回折や電子回折像の解析からでは区別が難しく、現在も議論の余地を残している。

時効にともなう析出挙動を明確に把握するためには、試料中の析出物を取り出して直接的に構造や組成を評価する抽出分離法が有用である。著者らは先の報告で Cu-Ti 希薄合金中の析出物粒子を硝酸溶液にて抽出できることを示した。本研究では、時効温度  $450^\circ\text{C}$  にて種々の時間時効した Cu-4.2 mol% Ti 合金中析出物の構造・組成を抽出法により評価した。得られた結果より本合金の析出挙動を検討した。

水素中時効した試料に対しては透過型電子顕微鏡観察、3 次元アトムプローブにて組織を明らかにし、上の真空中時効での組織変化と比較検討した。

### (2) 水素中時効条件最適化による特性制御

これまでに、千星らは Cu-Ti 合金を水素ガス中で時効することにより、従来法 (真空中時効) と同様の時効硬化性を示したまま、従来材と比べて導電率が著しく向上することを報告している。前者は水素中での時効であっても真空中時効と同様に母相中に第二相 ( $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ) が微細析出することに由来する。後者は合金内へ拡散した水素と固溶 Ti とが反応して第三相 ( $\text{TiH}_2$ ) を形成し、母相中の固溶 Ti 量が減少することに起因する。

水素中時効は高強度・高導電性の Cu-Ti 合金を実現するのに有望であるが、実際の部材に本合金を適応するためには、更なる高性能化や処理時間の短縮化などの要望がある。そのためには、時効中の温度や水素圧、時効前の合金組織や組成が緒特性に及ぼす影響を把握することが重要となる。本研究では種々の条件下で水素中時効した Cu-4.2 mol% Ti 合金の力学的・電気的特性、組織変化を調べる

ことにより、本合金の特性制御も検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) Cu-Ti 合金の析出挙動の機構解明

Fig. 1 に 24 h 時効材(ピーク時効材)の TEM 像を示す。結晶粒界付近に 1  $\mu\text{m}$  以上のセル状析出物と結晶粒内には 50 nm 程度の針状析出物が混在した組織がみられる。前者は  $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$  あるいは  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  (以後、区別せず安定相と記述する) に対応する。後者は制限視野電子回折図形より準安定相  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  に対応する。

Fig. 2 に 24 h 時効材から抽出分離された残渣の FE-SEM, TEM 像を示す。残渣は Fig. 1 でみられる針状析出物、セル状析出物と同様の寸法、形状の粉末が混在する。Fig. 3 に残渣の XRD 図形を示す。Cu のピークはみられず、正方晶  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  と斜方晶安定相 ( $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  とともに  $Pmmn$ ) のピークが検出される。以上から、7M 硝酸溶液に試料を浸漬すると Cu 固溶体は優先的に溶解し、析出物は残渣として抽出できることが確認される。針状残渣は  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$ 、セル状残渣は安定相に対応する。

析出物中の  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  と安定相の存在比は残渣の XRD 図形を Rietveld 解析することにより見積もられる。Fig. 4 に 12 ~ 240 h 時効した試料に対して、析出物中の  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  の体積分率を示す。12 ~ 24 h 時効材はピーク時効材であるが、このとき  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  の微細析出に加えて、既にセル状の安定相も生成されている。時効が進むにつれて  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  が減少していき、240 h 以降では安定相が 97% 以上を占める。

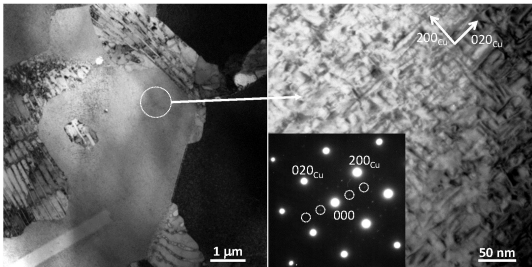


Fig. 1 TEM images of Cu-4.2 mol% Ti alloy aged at 450 °C for 24 h, together with the selected area diffraction pattern view from  $001_{\text{Cu}}$  zone axis, which was taken from needle-shaped contrasts. In the pattern weak spots as marked by circles correspond to  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  phase are visible.

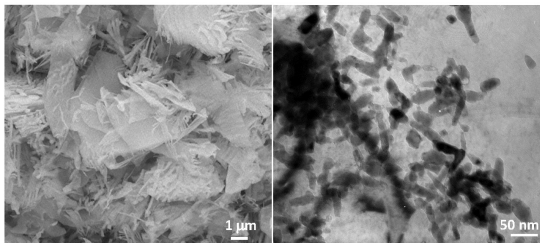


Fig. 2 FESEM (left) and TEM (right) images of the residue obtained from Cu-4.2 mol% Ti alloy aged for 24 h.

Fig. 5 に 0 ~ 240 h 時効した試料から抽出された残渣中の Ti 含有量を示す。残渣の組成は 1 h 時効材で 36 mol% Ti となる。これは時効初期にスピノーダル分解により形成される相の Ti 組成が 36 mol% 以上に濃縮することを示唆している。時効が進むにつれて Ti 組成は減少していき、最終的に 20 mol% Ti に近づく。この時の析出物はほとんど安定相であるので (Fig. 5) 安定相の組成は  $\text{Cu}/\text{Ti} = 4$  に近い。つまり、セル状組織は  $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$  と標記するのが妥当だと考える。

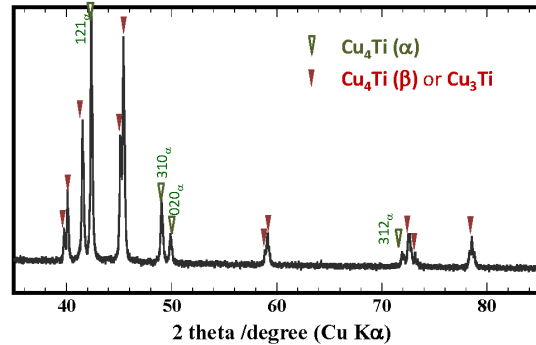


Fig. 3 XRD profile of the residue obtained from Cu-4.2 mol% Ti alloy aged at 450 °C for 24 h.

水素中時効した試料では、上記真空中時効と同様に準安定相  $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$  と安定相  $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$  は形成される。強度および加工性の観点から、安定相  $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$  を含むセル状組織の形成は回避すべきである。これらとは独立して水素中時効では  $\text{TiH}_2$  が競合的に生成する。 $\text{TiH}_2$  の生成は時効温度、水素圧力、予備加工に影響を受ける。熱処理条件の最適化による組織制御が求められる。

##### (2) 水素中時効条件最適化による特性制御

本研究成果として、時効条件 (時効中の水素圧力、温度) を制御することにより、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$  と  $\text{TiH}_2$  の析出速度が変化するため、強度と導電性のバランスが改善できることも見出した。すなわち、過飽和固溶体 Cu-Ti 合金を一定の水素圧中で時効したときは、低温で時効するほど最高強度とそのときの導電率が向上する。ただし、最高強度に達する時間は時効温度が低いほど長くなる。また、時効中の水素圧は時効硬化曲線にあまり影響を及ぼさないが、水素圧が高いほど導電率は向上する。

ここでは、種々の圧下率で冷間圧延した Cu-4.2 mol% Ti 合金を所定の水素中で時効した事例を説明する。Fig. 6 に溶体化材および 15, 30, 60% 圧延材を 380 °C にて水素圧 0.6 MPa 中で時効した試料の導電率および硬さを示す。いずれの試料も時効時間にともない導電率は増加するが、圧下率が大きい試料ほど導電率の増加率は顕著となった。溶体化材では 144 h 時効後も硬さは徐々に増加してい



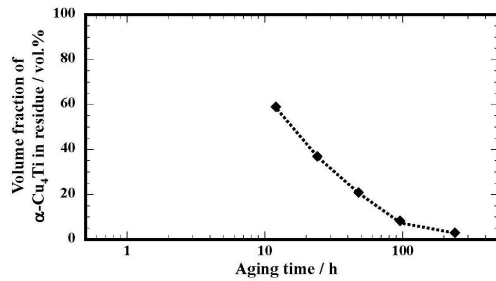


Fig. 4 Volume fraction of  $\alpha$ -Cu<sub>4</sub>Ti phase in the residue obtained from Cu-4.2 mol% Ti alloy aged at 450 °C for 12 to 240 h, which are calculated by Rietveld analysis.

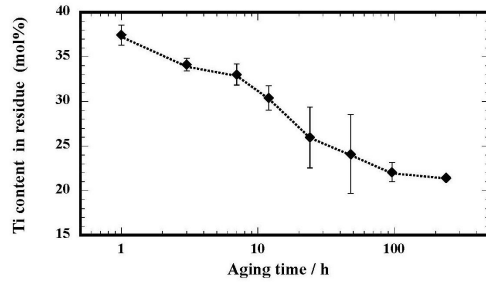


Fig. 5 Content of Ti in the residue obtained from Cu-4.2mol% Ti alloy aged at 450 °C for 1 to 240 h, which are measured using ICP-OES.

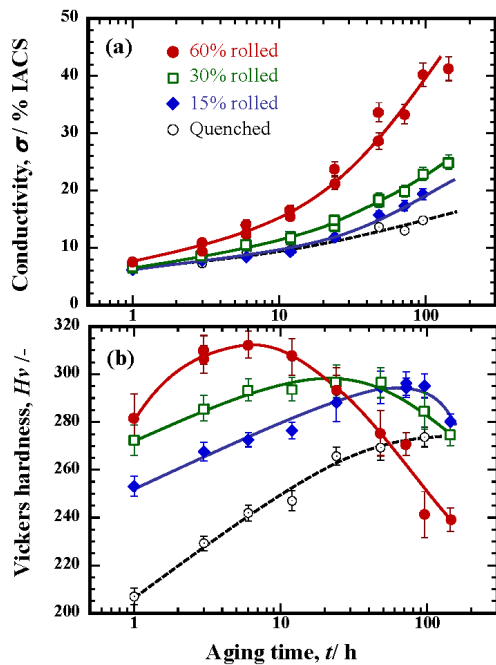


Fig. 6 Variations of electrical conductivity (a) and Vickers hardness (b) of Cu-4.2 mol% Ti alloys rolled in 0 to 60% reduction and then aged at 380 °C under a hydrogen atmosphere of 0.6 MPa. The conductivity is expressed in terms of % IACS: a percentage for the conductivity of annealed pure copper at 25 °C.

くが、圧延材では圧下率が高いほど最高強度に達する時間は短くなった。

Fig. 7 に 15, 30, 60% 圧延材を 380 °C にて、水素圧 0.6 MPa 中で 1 ~ 144 h 時効した試料の導電率と引張強さの相間をまとめる。水素中で時効した場合、圧下率が高いほど最大引張強さは向上した。過時効段階では、いずれの試料でも引張強さと導電率はトレードオフの関係を示すが、圧下率が高いほど、引張強さと導電率は高強度、高導電率側 (Fig. 7 右上) へプロットされた。すなわち、高い予ひずみを導入した試料を水素中で時効することにより、強度と導電性のバランスを向上させることが可能となる。

以上より、冷間圧延により予ひずみ (圧下率: 0 ~ 60%) を導入した Cu-4.2 mol% Ti 合金を一定温度 (380 °C) にて水素圧 0.6 MPa 中で時効すると、圧下率が高いほど試料ほど導電率は顕著に向上する。最高強度に到達する時間も短縮され、最高強度自体も向上する。時効前の合金の組織制御はチタン銅合金の高強度化、高導電率化に有意である。結果として、引張強度 950 MPa 以上、導電率 25% 以上の合金板材を作製できた。

更に、強加工を施せる合金線材であれば、引張強度 1000 MPa 以上、導電率 30% 以上の合金線を作製できることも明らかにした。

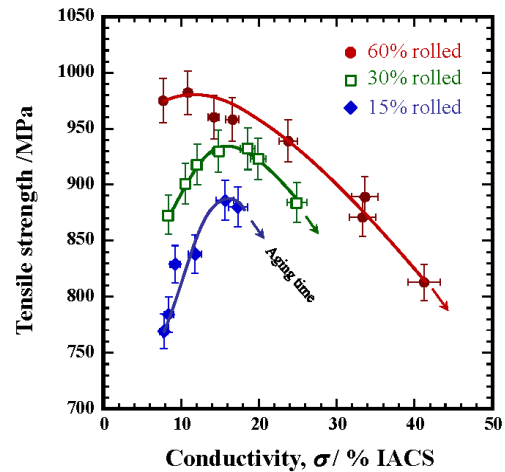


Fig. 7 Relation between electrical conductivity and tensile strength of Cu-4.2 mol% Ti alloys rolled in 15, 30 and 60% reduction and then aged at 380 °C in a hydrogen atmosphere of 0.6 MPa.

このように、本研究を通して時効析出型 Cu-Ti 合金での析出挙動を系統的かつ定量的に把握することが出来た。得られた成果を水素中時効に応用し、複雑な組織変化を最適に制御することにより、優れた強度-導電性バランスを材料に具備することが出来た。更に合金設計・組織制御法を成熟させることにより高性能な Cu-Ti 合金が実現可能になると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 26 件、以下一部を抜粋)

S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase, and T. Takasugi: "Investigation of precipitation behavior in age-hardenable Cu-Ti alloys by an extraction-based approach", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, in press. (査読有)

S. Sato, A. Hasegawa, S. Semboshi, and K. Wagatsuma: "Effect of dislocations on spinodal decomposition, precipitation, and age-hardening of Cu-Ti alloy", *High Temperature Materials and Processes*, 2014, in press. (査読有)

S. Semboshi and T. Takasugi: "Fabrication of high-strength and high-conductivity Cu-Ti alloy wire by aging in a hydrogen atmosphere", *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, Vol. 580, S397-400. (査読有)

S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, and T. Takasugi: "Extraction of precipitates from age-hardenable Cu-Ti alloy", *Materials Characterization*, 2013, Vol.82 (8), 23-31. (査読有)

千星 聡, 石黒 三岐雄, 佐藤 成男, 我妻和明, 高杉 隆幸, 高 維林, 菅原 章: "抽出分離法を利用した Cu-Ti 合金中時効析出物の定量的評価", *銅と銅合金*, 2013, Vol. 52, 30 - 35. (査読有)

S. Semboshi, S. Yamauchi, and H. Numakura: "Formation of titanium hydride in dilute Cu-Ti alloy by aging in hydrogen atmosphere and its effects on electrical and mechanical properties", *Materials Transaction*, 2013, Vol. 54,520-527. (査読有)

千星 聡, 山内 智史, 沼倉 宏: "水素中時効による Cu-Ti 希薄合金中のチタン水素化物の生成とその電気的・力学的特性への影響", *日本金属学会誌*, 2012, Vol. 76, 496-503. (査読有)

N. Ohtsu, Y. Nakamura, S. Semboshi: "Thin hydroxyapatite coating on titanium fabricated by a chemical coating process using calcium-phosphate slurry", *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 206, 2616-2621. (査読有)

S. Semboshi, S. Orimo, H. Suda, W.L. Gao and A. Sigawara: "Aging of Copper-Titanium dilute alloys in hydrogen atmosphere: Influence of prior-deformation on strength and electrical conductivity", *Materials Transaction*, 2011, Vol. 52, 2137-2142. (査読有)

S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T.

Al-Kassaab and R. Kirchheim: "Effects of aging temperature on electrical conductivity and hardness of Cu-3 at.% Ti alloy aged in a hydrogen atmosphere", *Metallurgical Materials Transaction A*, 2011, Vol. 42A, 2136-2143. (査読有)

S. Semboshi, T. Nishida and H. Numakura: "Aging of Cu-3 at.% Ti Alloys in Hydrogen Atmosphere: Influence of Hydrogen Pressure on Strength and Electrical Conductivity", *Materials Transaction*, 2011, Vol. 52, 605-609. (査読有)

千星 聡, 折茂 慎一, 須田 久, 鈴木 基彦, 高 維林, 菅原 章: "水素中で時効した Cu-4.2 at.% Ti 合金の強度、導電性に及ぼす予びずみの効果", *銅と銅合金*, 2011, Vol. 50, 185-189. (査読有)

[学会発表](計 30 件、以下一部を抜粋)

千星 聡, 岩瀬 彰宏, 大津 直史, 辻 宣佳: プラズマ窒化による Cu-Ti 希薄合金の表面改質, 日本金属学会, 東京工業大学, 2014/3/23

[招待講演] S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase, W.L. Gao and A. Sugawara: Evaluation of precipitates behavior in age-hardenable Cu-Ti alloys using extraction procedure, THERMEC'2013 (International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials), Las Vegas, USA, 2013/12/5.

池田 潤, 千星 聡, 岩瀬 彰宏, 高 維林, 菅原 章: Cu-Ti-N 合金の時効析出挙動, 日本銅学会, 関西大学, 2013/11/17.

佐藤 成男, 長谷川 啓史, 千星 聡, 我妻 和明: 時効析出型 Cu-Ti 合金における時効熱処理にともなうミクロ構造因子変化, 日本銅学会, 関西大学, 2013/11/17

千星 聡, 石黒 三岐雄, 佐藤 成男, 我妻 和明, 高杉 隆幸: Cu-Ti 希薄合金における時効析出物の抽出分離による解析, 日本金属学会, 東京理科大学, 2013/3/28.

S. Semboshi and T. Takasugi: Improvement of mechanical and electrical properties for age-hardenable Cu-Ti dilute alloys by hydrogenation process, 2012 MRS fall meeting, Boston, USA, 2012/11/29.

S. Semboshi and T. Takasugi: Fabrication of high-strength and high-conductivity Cu-Ti alloy wire by aging in a hydrogen atmosphere, MH2012 (International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012), Kyoto, Japan, 2012/10/26.

千星 聡, 石黒 三岐雄, 佐藤 成男, 我妻 和明, 高杉 隆幸: 時効析出型 Cu-Ti 合金中析出物の抽出分離, 日本金属学会, 愛媛大学, 2012/9/19.

千星聡、折茂慎一：線引加工-水素中時効したチタン銅合金線材の強度および導電性，日本金属学会，横浜国立大学，2012/3/29.

長谷川啓史、佐藤成男、高橋洋平、千星聡、我妻和明：Cu-Ti 合金に生ずるスピノーダル分解と時効析出の X 線散乱法を用いた解析，日本分析化学会，名古屋，2011/9/14.

**[招待講演]** S. Semboshi, H. Numakura, H. Suda, W.L. Gao and A. Sugawara: Microstructure, strength and electrical conductivity of Cu-Ti alloys heavily cold-rolled and aged in a hydrogen atmosphere, THERMEC'2011 (International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials), Quebec, Canada, 2011/8/1<sup>st</sup>.

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：Cu - Ti 系合金および製造方法

発明者：千星 聡

権利者：DOWA メタルテック

種類：特許

番号：特願 2013-189885

出願年月日：2013 年 9 月 12 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

メゾスコピック組織制御分野

<http://www.mesoscopic.imr.tohoku.ac.jp/>

東北大学金属材料研究所関西センター

<http://www.kansaicenter.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

千 星 聡 (Semboshi, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00364026

### (3)連携研究者

佐 藤 成 男 (Sato Shigeo)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40509056