

高分解能観察を利用した微量元素が
銅合金の凝固現象に与える影響のその場観察
**In-situ Observation of the Effects of Trace Elements on Solidification
Phenomena in Copper Alloys Using High-Resolution Observation**

小森 康平, 浦川 裕翔, 西村 友宏
Kohei Komori, Yutaka Urakawa, Tomohiro Nishimura

(株)神戸製鋼所
Kobe Steel, Ltd.

スクラップ利用率向上を見据えた銅合金に対する微量不純物元素の影響調査を目的として、まず凝固過程に及ぼす不純物元素の影響を時間分解 X 線イメージングによってその場観察した。実験は BL20B2 の高輝度単色光を用い、毎秒 1 枚の時間分解で凝固過程を撮影した。銅合金において、硫黄はその添加濃度ごく微量であっても生成するデンドライトが微細となり、その添加濃度が多いほどその傾向も顕著となることを明らかにした。

キーワード： 銅合金、時間分解 X 線イメージング、凝固組織、その場観察

背景と研究目的：

銅合金はその電気伝導性の高さから多くの電子デバイスの通電材料として利用されており、CO₂ 排出量削減に重要な省エネ技術発展におけるコンピュータや自動車の高性能化に寄与している。また、これら銅合金自体を製造する際の CO₂ 排出量削減の一手として、原料を新地金ではなくスクラップ品のリサイクル利用率向上も挙げられる。しかし、スクラップは高品質な地金よりも不純物元素の含有量が多く、また再利用を繰り返すことで不純物元素の混入頻度およびその量の増加も懸念される。銅合金においては、不純物元素である鉛や硫黄などが合金中に微量でも混入すると粒界脆化を引き起こし、スクラップ利用率の増加によりこのような問題が顕著になることが考えられる[1]。このような欠陥生成のメカニズムは未だ未解明の部分が多いものの、偏析や晶出などは凝固挙動と密接な関係があり、不純物元素混入時の凝固過程の理解は欠陥生成メカニズムの解明に繋がると期待される。

凝固過程を把握する研究手法としては室温での組織観察が基本となるが、凝固時の現象が室温に残されているとは限らず、実際の凝固過程には未だ不明な点が残されている。例えば、銅-硫黄 2 元系平衡状態図において、欠陥報告例がある数 ppm 程度の濃度範囲での低融点晶出物形成などは示されておらず、計算機シミュレーション技術を活用した現象の予測も可能ではあるが、平衡状態からずれた現象の予測は困難である。現象を実証的に理解するために有力な手法として凝固その場観察があり、これまでに多くの知見が獲得されている[2]。微量な不純物元素を含む銅合金の凝固過程をその場観察し、組織形成過程への影響を理解することは、欠陥生成を起こす原因を解明できる可能性があるとともに、合金特性向上のために微量元素を活用する指針を獲得が期待でき、製造プロセスの高度化に大きく役立つ。そこで本研究では放射光を用いた時間分解 X 線イメージングによる凝固その場観察技術を活用し、種々の微量添加元素が組織形成過程におけるデンドライト形状や核生成などに及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。

実験：

観察では電気銅地金に対して、不純物元素として硫黄を 0.003 mass%、0.05 mass%および 0.1 mass%添加した試料、また比較材として鉄を 0.1 mass%添加した試料を用いた。試料形状は 8 mm x 8 mm x 0.1 mm の薄膜状であり、この形状にすることで十分な透過強度を確保し、凝固過程における固相と液相とのコントラスト差を検出することが可能となる。

実験は BL20B2 にて実施した。X 線の上流側から 1) 光源、2) モノクロメーター、3) X 線シャッター・スリット、4) 吸収板、5) 真空チャンバー(炉+試料)、6) 検出器(透過像を撮影)を配置し

た。

試料を一定速度で室温から加熱して熔融させ、所定の冷却速度における凝固過程を観察した。観察は毎秒1枚の時間分解で実施した。X線のエネルギーは40 keVとした。透過像の観察領域は1 mm x 1 mmで、空間分解能は0.5 μm/pixelとした。

試料を透過し十分な透過強度を確保できる高輝度で高平行度な単色光はSPring-8以外では使用できないため、他の放射光施設での実施は行っていない。

結果および考察：

電気銅地金、Cu-0.003 mass%S、Cu-0.05 mass%S、Cu-0.1 mass%S および Cu-0.1 mass%Fe を5 K/minで緩やかに冷却したときのデンドライト形成直後の透過像を図1に示す。なお、液相線温度からの加熱度は0 Kとした。

図1(a)は電気銅地金であり、太い主軸を持つデンドライトが生成していることが確認できた。一方、硫黄を0.003 mass%、0.05 mass%および0.1 mass%添加した図1(b)、図1(c)および図1(d)については、電気銅地金におけるデンドライトに比べ、主軸が細く、観察視野における本数も多く形成していることが確認できた。この傾向は添加硫黄濃度が高いほど顕著であり、硫黄を0.1 mass%添加した図1(d)においてはデンドライトが非常に微細となっていることが確認できた。なお、図1(b)の右側に観察された丸い箇所や図1(d)の左右両側は熔融時に試料に形成された気泡であるため、デンドライトは形成されない。また、鉄を0.1 mass%添加した図1(e)については、電気銅地金と類似した太い主軸を持つデンドライトが形成することが観察された。なお、こちらも図中の右側に気泡が形成されていた。

この結果より、鉄のように添加しても凝固組織に影響がほとんど及ぼされない元素がある一方で、微量な混入で欠陥生成を引き起こすとされる硫黄については、ごく僅かな添加の有無やその添加濃度において凝固組織に影響を与えることを明らかとした。今回の観察結果は、実操業における不純物混入時の欠陥生成メカニズム解明の一知見となる可能性を示しており、今後の原料管理指針に対して有益な結果に繋がると期待される。

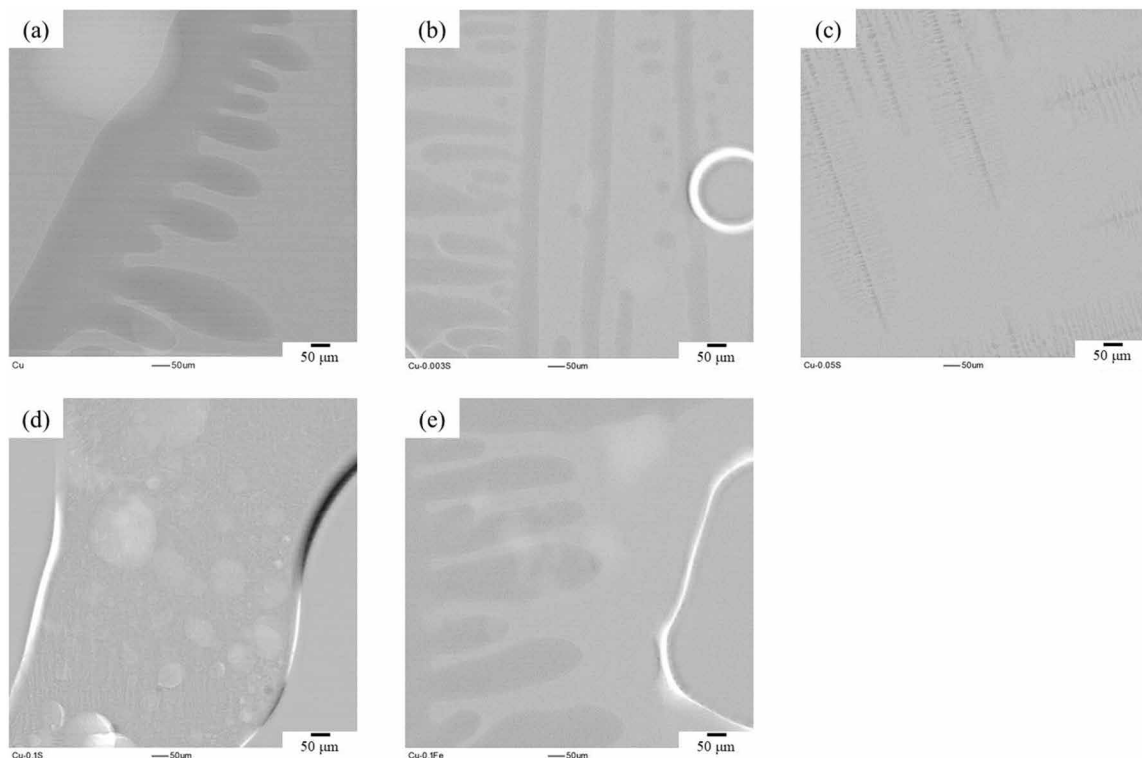


図1. 冷却速度5 K/minにおける不純物元素添加時の凝固過程観察透過像

今後の課題：

他の微量添加元素による凝固組織への影響や今回の様な凝固組織変化が加工時の欠陥生成に及ぼす影響などを調査し、実操業における不純物混入時の操業指針を見出す。

参考文献：

- [1] S. Aoyama et al., *Journal of the JCBRA.* **40**, 175 (2001).
- [2] H. Yasuda et al., *ISIJ Int.* **51**, 402 (2011).