

小角 X 線散乱による
コルソン合金中の析出物の時効熱処理中における in-situ サイズ変化測定
**In-situ Size-change Measurement of the Precipitates in Corson Alloys by
Small-angle X-ray Scattering under Ageing Treatment**

山崎 悟志^a, 廣瀬 清慈^a, 大場 洋次郎^b, 宮澤 知孝^c
佐々木 宏和^a, 大沼 正人^d
Satoshi Yamazaki^a, Kiyoshige Hirose^a, Yojiro Oba^b, Tomotaka Miyazawa^c,
Hirokazu Sasaki^a, Masato Ohnuma^d

^a古河電気(株), ^b京都大学, ^c東京工業大学, ^d北海道大学
^aFurukawa Electric Co., Ltd, ^bKyoto University, ^cTokyo Institute of Technology, ^dHokkaido University

電子機器の部材として使われているコルソン合金は、熱処理によりナノ析出物を分散させることで、強度向上を実現している。この析出物の平均サイズ・分散状態を調べるためには、小角 X 線散乱(SAXS)測定が適している。更に、高輝度の放射光を用いれば、熱処理しながらの測定も可能である。これより、コルソン合金の時効熱処理中での、in-situ SAXS 測定を行った。結果としては、昇温過程と温度保持過程で、それぞれサイズの異なる析出物が析出した。

キーワード： コルソン合金、析出物、SAXS、時効熱処理、サイズ変化

背景と研究目的：

電子機器の小型化および高性能化に伴い、使用される端子用銅合金には強度、導電性および曲げ加工性が求められている。それら特性の共立が可能な銅合金として、Cu-Ni-Si 系合金、いわゆるコルソン合金が注目され研究が行なわれてきた。Cu-Ni-Si 合金は時効硬化型合金であり、熱処理により Cu 母相中に Ni-Si 系化合物が微細分散する事で強度が向上する事が知られている。近年の研究では、荒木ら[1]は本合金系の 450°C 時効における引張試験結果と TEM による析出物観察結果と合わせて、析出物粒子径と強化機構を考察し、初期析出物の強度への影響も明らかにはなってきた。しかしながら、強化機構を明らかにするには析出物のサイズ分布や分散状態をより定量評価する必要があるが、TEM による観察のみでは不十分である。また、荒木ら[1]の DSC の結果では、昇温途中の析出相の影響も示唆されているが、昇温途中の析出物観察は困難である。

以上から、現象の解明には熱処理において in-situ に、ナノメートルオーダーの析出物のサイズおよび分布が評価可能な手法が望ましく、放射光を利用した X 線小角散乱(SAXS)測定を用いて、時効熱処理における銅合金中の析出過程が観察可能かを明らかにした。

実験：

表 1 に示す組成のコルソン合金を、溶体化処理を行い時効中の in-situ 測定に供した。SAXS 測定を行うために、測定試料を電解研磨により厚さ 20~30 μm まで薄片化を行った。

測定は BL19B2 に設置された SAXS 装置を利用した。X 線のエネルギーとしては 20 keV を選択し、検出器は 2 次元位置敏感型検出器(PILATUS-2M)を用いた。カメラ長はベヘン酸銀の回折ピーク(58.53 Å)で較正し、3052 mm とした。散乱強度の絶対値を得るため、Advanced Photon Source の Jan Ilavsky 氏より提供されたグラッシーカーボン標準試料として測定した[2]。時効熱処理には、Instec 社製の加熱ステージ：HCS402 Dual Heater Microscope Hot And Cold Stage を用いた。

測定条件は、昇温レート：10 K/min、最高到達温度：400°C とし、400°C で 6 時間保持した。加熱による酸化を防ぐため、加熱ステージ内は Ar ガスで置換した後、一定量の Ar ガスを加熱ステージ内に供給した。測定ルーチンは測定温度の取得、透過率測定、SAXS 測定の順である。SAXS 測定の露光時間は 10 sec であり、上記の測定ルーチンを 1 分毎に行った。

表 1. 供試合金組成

元素	Ni	Si	Mg	Cu
mass %	3.0	0.6	0.15	Bal.
mol %	3.2	1.3	0.39	Bal.

結果および考察：

図 1 に温度プロファイルと測定試料の透過率を示す。温度変化に対して、透過率がほぼ一定であることから、測定中では、試料の滑落等の測定エラーは無いと考えられる。図 2 は小角散乱の二次元測定データである。データ内でスポットが見られる。このスポットは、出る場所はランダムであり、出たり消えたりを繰り返す。これは母相の銅粒子による多重散乱と考えられる。よってデータの一次元化を行う際には、スポット部分は取り除いた。

図 3 に室温、100°C、200°C、300°C、400°C の二次元測定データを示す。室温から 100°C の間では大きな違いは見られないが、100~300°C の間でダイレクトビーム近傍の散乱が強くなっている。300°C と 400°C では、大きな違いはない。一方で 400°C に到達した時の二次元測定データと 400°C で 6 時間保持した二次元測定データとでは、high-q 側で変化が見られた。

これらの二次元測定データを一次元化した I-q チャートを図 4 に示す。図 4-(a)は昇温過程の I-q チャートである。q=0.8(nm⁻¹)よりも low-q 側で散乱が変化していることがわかる。特に 200~300°C にかけて急激に変化する。この昇温過程における変化については、先行研究の DSC の結果では、昇温途中の析出相に寄るものと考えている[1]。しかしながら、合金表面の酸化による散乱の可能性も捨てきれない。次に 400°C での保持による I-q チャートの変化だが、q=1(nm⁻¹)以上の high-q 側で起こっている(図 4-(b))。q = 1~3(nm⁻¹)の領域は実空間で 5 nm 以下の構造体による散乱と思われ、TEM 観察で得られた析出物のサイズ領域とも一致している。よって、温度保持下において出現した散乱は、析出物由来であると推測できる。これらの析出物に関する平均サイズ情報、合金内での分布状況については、今後解析を行っていく予定である。

以上の結果より、銅合金中での析出過程、特に析出物粒子サイズの変化を in-situ で SAXS にて測定可能な事を示した。

今後の課題：

今回の測定では、最高到達温度が 400°C であった。準備した加熱ステージの上限温度である。

今回得られた結果は、産業的にも学術的にも有益であることは間違いない。しかし、実際の製品ではより高温での時効熱処理を行っている。よって、更に産業的に価値あるデータを取るために、本実験で使用した加熱ステージよりも高温領域がカバーした加熱ステージを準備している。

また、測定データの解析においては、「加熱中の表面酸化」の影響も調べなければならない。これに対しては、純銅箔を準備し、加熱しながらの SAXS 測定も計画している。また、析出現象を

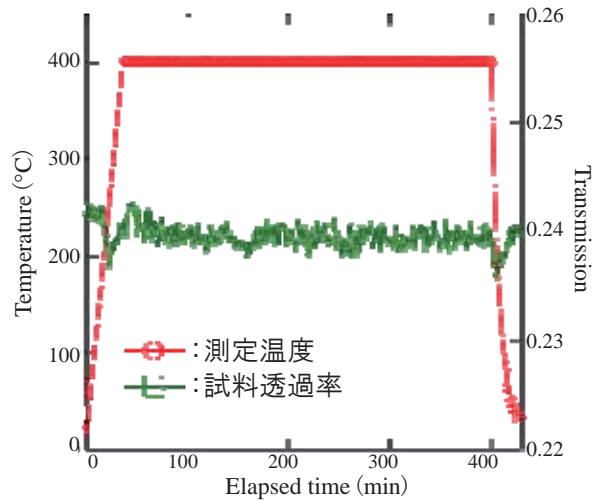


図 1. 温度プロファイルと試料透過率

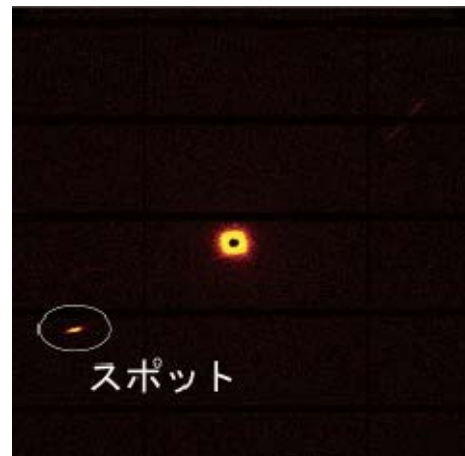


図 2. 室温におけるコルソン合金の二次元測定データ

より理解するために、今回用いた合金組成もより単純な Cu-Ni-Si 三元系合金を準備して望むべきである。これらの課題は、次回の課題申請に反映させる。

参考文献：

[1] 荒木章良 他、銅と銅合金、**52** (2013), pp.14-18.

[2] F. Zhang et al., *Metall. Trans. A*, 41A, 1151 (2010).

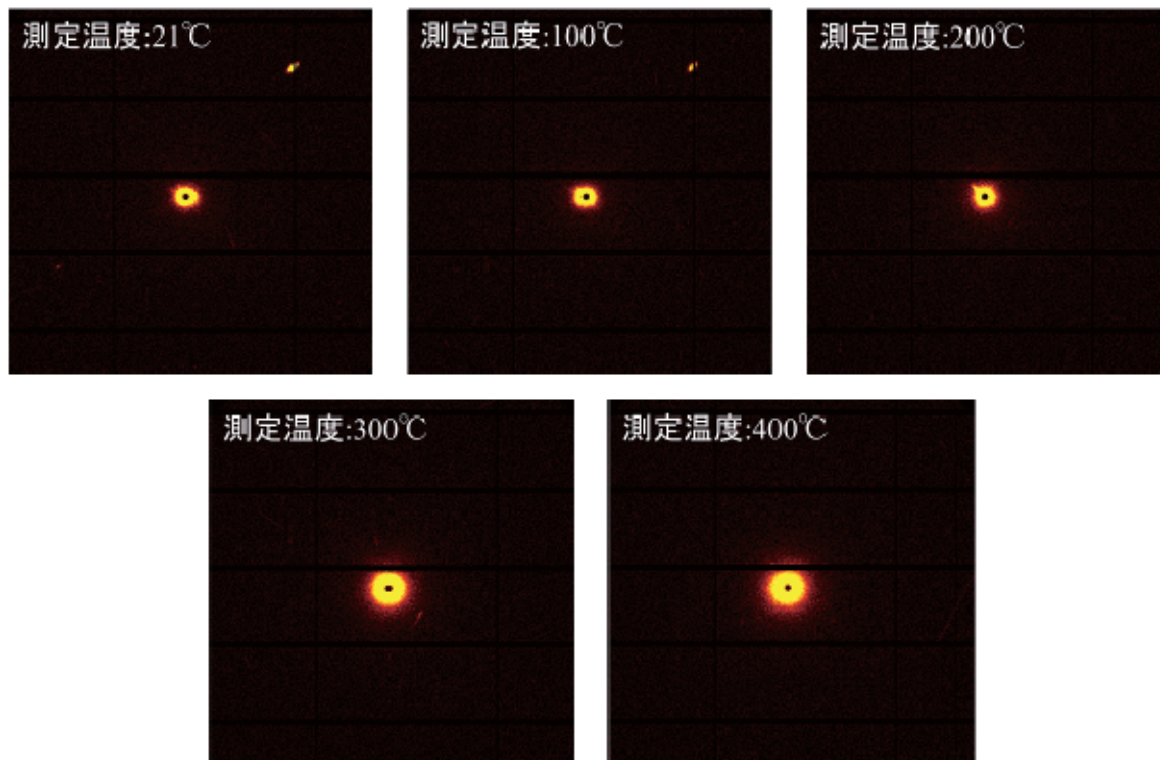


図 3. コルソン合金の各温度における二次元測定データ

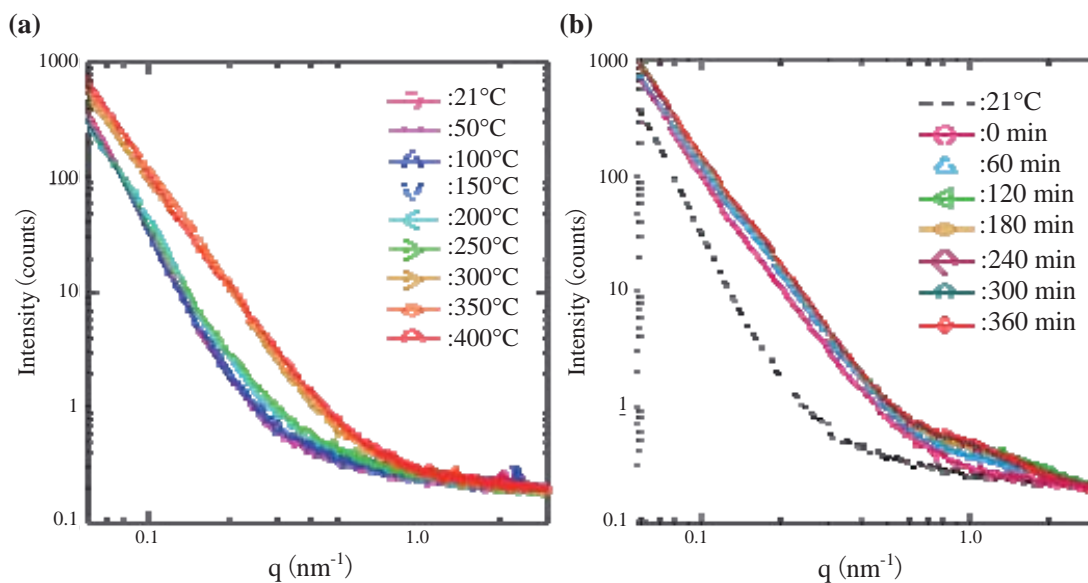


図 4. コルソン合金の I-q プロファイル.(a) 昇温過程.(b)温度保持過程(400°C)