

高強度-高導電性チタン銅合金線材の創製

東北大学 金属材料研究所

准教授 千星 聡

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017007)

キーワード：銅合金，熱処理，伸線加工

1. 研究の目的と背景

電子機器の小型軽量化・高性能化のニーズにともない電子部材や素子に使用する導線の細径化が求められている。とりわけ、リードワイヤ、導電性バネ材、DVD ピックアップワイヤなどでは、より高強度かつ高導電性の銅合金線材の開発が切望されている。時効硬化型 Cu-Ti 合金は強度、応力緩和性、疲労特性など力学特性が実用銅合金の中で極めて良好であるが、導電性が比較的低い。このため、本合金系では力学特性だけでなく、導電性を改善するための基礎的・実践的研究が盛んに行なわれている^{1,2)}。

時効硬化型 Cu-Ti 合金は Ti 含有量 3.0~4.5 at.% のものが工業的に汎用されており、溶体化-時効のプロセスにより製造される。時効初期では、Cu 母相（過飽和固溶体相）内で微細な準安定相 β' -Cu₄Ti（正方晶）が高密度に連続析出する³⁻⁵⁾。時効中期以降では、微細 β' -Cu₄Ti の連続析出と競合して、粗大な板状の安定相 β -Cu₄Ti（斜方晶）と Cu 相が積層したラメラ組織が結晶粒界から不連続析出する⁹⁾。時効終期では、ラメラ組織が試料全体を占有するため微細 β' -Cu₄Ti はみられなくなる。ここで、時効硬化型 Cu-Ti 合金の高強度化は微細 β' -Cu₄Ti の高密度分散に起因するため、Cu-Ti 合金を強度重視の用途に使用するとき、微細 β' -Cu₄Ti が十分に分散し、ラメラ組織が発達する前の所謂「ピーク時効」条件で調整するのが常套となる。ピーク時効より過度に熱処理すると、板状 β -Cu₄Ti を含むラメラ組織の発達にともない Cu 母相中の平均固溶 Ti 量が低減するため導電率は向上するが、強化に有効な微細 β' -Cu₄Ti が低減するため著しい強度低下が起こる。このような「過時効」条件はこれまで用途開発の対象とされていなかった。

本研究では、高強度-高導電性の Cu-Ti 合金線材の開発を目指した。ここでは、今まで常套として利用していた高強度-低導電性のピーク時効材でなく、低強度-高導電性の過時効材を伸線加工に供したことに新規性がある。つまり、過時効 Cu-Ti 合金でみられるラメラ組織は、高張力鋼線や高強度 Cu-Ag 線の元材である α -Fe/Fe₃C 共析組織および Cu/Ag 共晶組織と類似する⁶⁻⁸⁾。よって、フルメラ組織を有する過時効材を伸線加工すれば効率的な硬化が起ると予想した。本報告では、種々の組成の Cu-Ti 合金を過時効-伸線加工プロセスに供し、合金組成が強度、導電性および組織変化に与える影響を系統的に明らかにした。得られた結果より、過時効-伸線加工プロセスによる Cu-Ti 合金線材の特性向上の方策、および他の銅系合金線材への適用の可能性を検討した。

2. 実験方法

分析組成が Cu-(2.7, 2.9, 3.5, 3.6, 4.2, 4.3) at.% Ti となる 6 種類の棒材（直径 3.0 mm ϕ ）を出発材とした。これを 900 °C で 10 min 溶体化後に水中へ急冷した後、600 °C で 3 h、550 °C で 3 h、500 °C で 3 h、450 °C で 12 h（計 21 h）の多段階時効材に供した。この多段階時効条件により Cu-Ti 合金ではフルメラ組織が得られる⁹⁾。溶体化後に試料表面の酸化膜層を研磨紙で除去した後、冷間でのダイス伸線加工により直径 0.10 mm ϕ まで線引きした。

伸線加工材の組織を電界放電走査型電子顕微鏡（Field emission-scanning electron microscopy: FESEM）FESEM 観察には、樹脂埋めした伸線加工材の横断面をバフ研磨にて鏡面仕上げした後に 40%硝酸水溶液で化学研磨したものを用いた。伸線加工材における析出物量および母相、析出物相中の Ti 量を抽出分離法により測定した。抽出分離法に関する詳細な手順や説明は既報に譲る^{10,11)}。伸線加工材の強度特性をビッカース硬さ試験および引張試験にて評価した。各線材の室温での体積抵抗を四端子法（電流値: 10 mA）にて測定し、導電率を算出した。

3. 研究成果

3. 1 伸線加工にともなう組織変化

Fig. 1 に多段階時効した Cu-(2.7, 3.5, 4.3) at.% Ti 合金棒材の横断面組織を示す。どの試料でも板状 β -Cu₄Ti 相（明部）と Cu 相（暗部）が積層したラメラ組織が全面を占有する。ラメラ組織の積層配向はランダムで、板状 β -Cu₄Ti の厚さは 100~200 nm と大差がないが、平均ラメラ層間隔は Cu-4.3 at.% Ti 合金の方が Cu-2.7 at.% Ti および Cu-3.5 at.% Ti 合金より狭い（Fig. 1(a')-(c')）。他の Cu-(2.9~4.2) at.% Ti 合金も多段階時効により同様のフルメラ組織となることを確認した。

Fig. 2 に抽出分離法により測定した多段階時効棒材の Cu 相と β -Cu₄Ti 相中それぞれの Ti 含有量、および β -Cu₄Ti 相の体積分率を示す。Fig. 2 には、Cu-Ti 二元系平衡状態図¹²⁾から天秤の法則より算出される β -Cu₄Ti 相の体積分率を点線で示す。Fig. 2 では、Cu 相および β -Cu₄Ti 相中の Ti 含有量はそれぞれ、0.37 at.%、21 at.% でほぼ一定であるが、合金の Ti 組成にともない β -Cu₄Ti 相の体積分率は 8 vol.% から 20 vol.% まで単調に増加することが示される。この結果は、Cu-Ti 二元系平衡状態図とよく整合する。

Fig. 3 に過時効 Cu-3.6 at.% Ti 合金の伸線加工にともなう横断面での組織変化を示す。ここで、加工度は真ひずみ ϵ ($\epsilon = \ln(d_0/d)^2$, d_0 , d : 伸線加工前後の線材試料の直径) で表す。

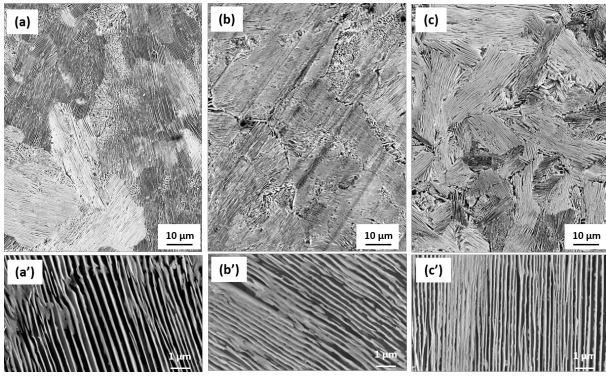


Fig. 1 多段階時効により過時効処理した(a) Cu-2.7 at.% Ti, (b) Cu-3.5 at.% Ti, and (c) Cu-4.3 at.% Ti 合金棒(3.0 mm ϕ)の断面組織写真. (a'), (b'), (c')は高倍像. 銅固溶体相(暗部)と β -Cu₄Ti(明部)の積層セル組織がみられる.

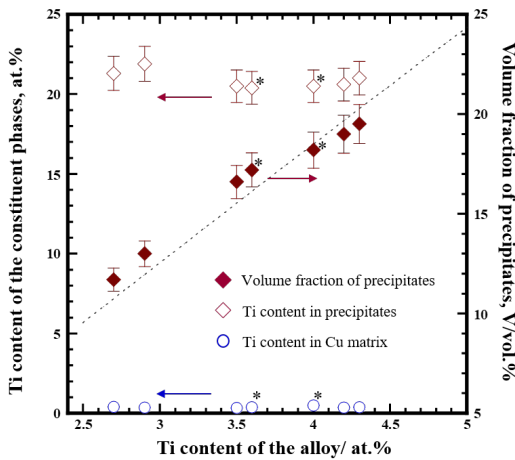


Fig. 2 Cu-Ti合金のTi組成にともなう不連続析出物 β -Cu₄Tiの体積分率, Cu母相および β -Cu₄Ti相中のTi含有量. 図中点線はCu-Ti二元系状態図¹²⁾より予測される β -Cu₄Ti相の体積分率.

伸線加工前材では, 試料全体を板状 β -Cu₄Ti相とCu相から構成されるラメラ組織が占有する(Fig. 3(a)). ラメラ組織の配向はランダムで, β -Cu₄Ti層の平均間隔は約200 nmであった. これを伸線加工していくと, 加工度 $\epsilon = 0.8$ ($d = 2.0$ mm ϕ)までにラメラ組織の積層方向が伸線方向に対して垂直に揃う(Fig. 3(b)). 更に伸線加工すると板状 β -Cu₄Tiの厚さや間隔が徐々に減少し, 同時に β -Cu₄Tiが湾曲し始め(Fig. 3(c)), $\epsilon = 4.6$ ($d = 0.30$ mm ϕ)になると β -Cu₄Tiは数10 nm間隔で分断される(Fig. 3(d)). 更に伸線加工すると, β -Cu₄Tiは細径化し, 体積分率が減少していく(Fig. 3(e)).

Fig. 4は過時効材($\epsilon = 0$)および伸線加工材($\epsilon = 4.6$ ($d = 0.30$ mm ϕ))を抽出分離することにより採取された β -Cu₄Ti相のFESEM像である. 過時効材では β -Cu₄Tiは板状であったが, 伸線加工によってナノファイバー状に形状変化することがわかる. 以上のような伸線加工にともなう β -Cu₄Tiの形態変化はCu-(2.7~4.3) at.% Ti合金のいずれでも同様であるが, Ti組成が大きい試料ほど β -Cu₄Tiの体積分率が大きくなるため, ナノファイバーが高密度に形成される様相を呈していた.

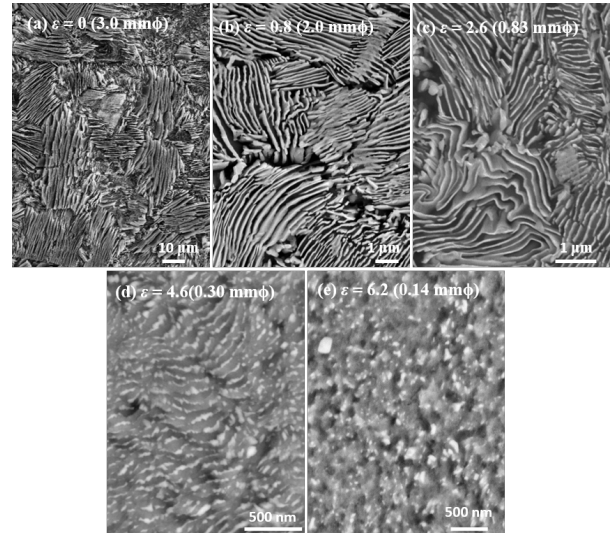


Fig. 3 Cu-3.6 at.% Ti合金過時効材を加工度(真ひずみ) $\epsilon = 0 \sim 6.2$ ($d = 0.14$ mm ϕ)で伸線加工した線材の断面組織写真.

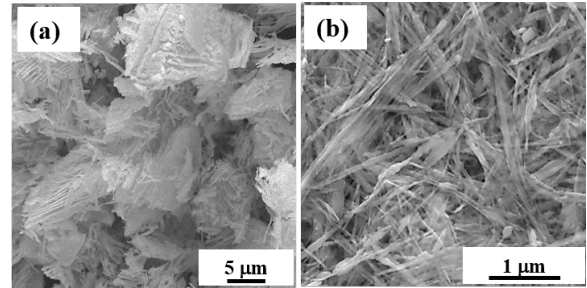


Fig. 4 Cu-3.5 at.% Ti合金過時効材($\epsilon = 0$)(a), および伸線加工材($\epsilon = 4.6$ ($d = 0.30$ mm ϕ))(b)から抽出分離により採取された β -Cu₄Ti相のFESEM像.

3. 2 伸線加工にともなう強度, 導電率の変化

Fig. 5に多段階時効したCu-(2.7~4.3) at.% Ti合金を伸線加工したときの加工度にともなうビッカース硬さと導電率の変化を示す. ここで, 導電率(% IACS: International annealed copper standard)は万国標準軟銅の導電性を100%とした相対割合で表す. いずれの合金組成でも, 多段階時効棒材の硬さは伸線加工前は175 Hv以下であり, ピーク時効材と比べて著しく低い. 加工度 $\epsilon = 4.0$ ($d = 0.4$ mm ϕ)までは硬さは比較的緩やかに増加するが, それ以降では伸線加工にともなって硬さは顕著に増加し, $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm ϕ)以降ではピーク時効材と同等以上になる. 加工度が同じ線材ではTi組成が大きいほどビッカース硬さが大きい傾向がある.

導電率に関しては, いずれの合金組成でも伸線加工前は30% IACSであり, ピーク時効材より高い. 導電率は, 加工度 $\epsilon = 4.0$ ($d = 0.4$ mm ϕ)までは僅かに増加する. それよりも伸線加工が進むと, 導電率は徐々に低下するが, ピーク時効材の導電率(最大17% IACS)よりは高い値を示す. 加工度が同じ線材ではTi組成が大きいほど導電率は低い傾向がある.

Fig. 6に加工度 $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm ϕ)まで伸線加工したCu-2.7 at.% Ti, Cu-3.5 at.% TiおよびCu-4.3 at.% Ti合金線材

の公称応力-歪み線図を示す。いずれの合金線材も典型的な弾塑性変形を示した後、局部変形することなく破断に至る。破断伸びはいずれも2%程度である。Fig. 7に加工度 $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm)まで伸線加工したCu-4.3 at.% Ti合金線材でのループ曲げ試験後の外観写真を示す。ループ曲げ部ではマイクロクラックなどはみられない。伸線加工材でも比較的良好な変形能があることが示唆される。

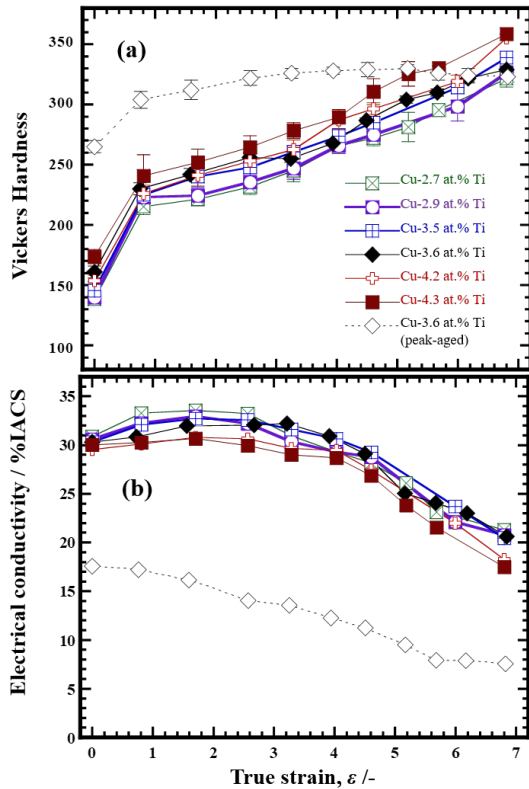


Fig. 5 過時効 Cu-(2.7~4.3) at.% Ti合金の伸線加工にともなうビッカース硬さ(a)および導電率(b)の変化。ピーク時効-伸線加工したCu-3.6 at.% Ti合金線材のデータも付記する¹⁹⁾。

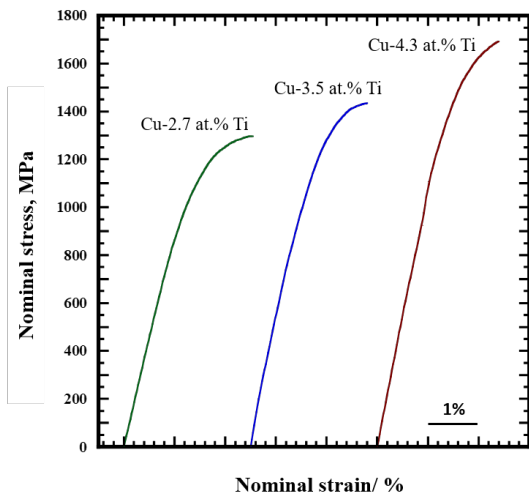


Fig. 6 過時効 Cu-(2.7, 3.5, 4.3) at.% Ti合金を加工率 $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm)まで伸線加工した線材の引張公称応力-公称ひずみ線図。

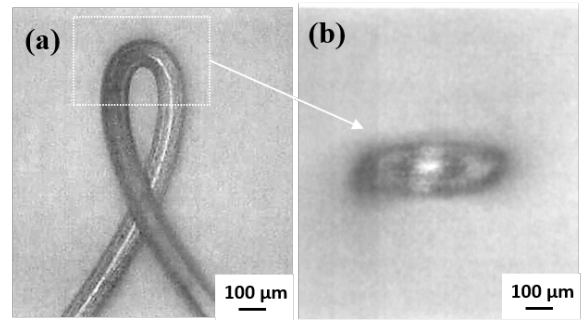


Fig. 7 加工度 $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm ϕ)まで伸線加工したCu-4.3 at.% Ti合金線材でのループ曲げ試験後の外観(a), ループ曲げ部(b).

3. 3 強度、導電性に及ぼす合金組成の影響

Fig. 8には、加工度 $\epsilon = 4.6$ ($d = 0.3$ mm ϕ)および 6.8 ($d = 0.1$ mm ϕ)まで伸線加工した線材の引張強度と導電性の合金組成依存性を示す。Fig. 8では、合金のTi組成が増加すると引張強度は単調に増加し、導電率は低下することが確認できる。

Cu-Ti合金棒材の組成が伸線加工材の強度に及ぼす影響について議論したい。Cu-Ti合金棒材のTi組成が増加すると、Fig. 2に示すように合金中の板状 β -Cu₄Tiの体積分率が增加する。 β -Cu₄Tiの体積分率の増加は、板状 β -Cu₄Tiの肥大化よりはラメラ積層間隔の狭小化をもたらすことが観察される(Fig. 1)。Cu-Ti合金棒材を伸線加工するとラメラ組織中の板状 β -Cu₄Tiはナノファイバーへと形態が変化する。このとき β -Cu₄Tiの体積分率が大きく、ラメラ積層間隔が小さいほど、ナノファイバーは高密度に分散する。ナノファイバーの高密度分散は、分散強化効果だけでなく、伸線加工時での転位の増殖やサブグレインの微細化に寄与するため継続的な加工硬化も引き起こす。その結果、強伸線加工条件に至っても加工硬化の効果は飽和することなく導入され、ピーク時効材を越える強度を得る。

Ti組成の増加にともなう線材の導電率の低下は、銅母相の体積分率の減少で説明できる。板状あるいはナノファイバー状 β -Cu₄Tiが伸線方向に平行に配列していると仮定すると、合金線材の導電率 σ は下記のように記述できる。

$$\sigma = V_f \sigma_m + V_p \sigma_p \dots (1)$$

ここで、 σ_m , σ_p は銅母相および析出物相(β -Cu₄Ti)の導電率、 V_f , V_p は銅母相および析出物相の体積分率である。銅母相の導電率 σ_m は伸線加工前では固溶Ti量が0.37 at.% TiであるのでNordheimの式より30% IACS程度であると概算できる²⁾。伸線加工により β -Cu₄Tiの一部が再溶解するが、加工度 $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm ϕ)まで伸線加工したときでも固溶Ti量が0.6 at.% Ti程度であり、その時の導電率は23% IACSと算出される²⁾。これに対して、 β -Cu₄Tiの導電率 σ_p は4.4% IACSと報告され¹³⁾、 σ_m よりも極めて小さい。それゆえ、Ti組成の増加にともない導電性の低い β -Cu₄Tiの体積分率が增加するため、合金線材の導電率 σ は低下する。

Fig. 9に本研究で作製した線材および各種実用銅合金線材の引張強さ-導電性の関係をまとめる。ここで、Fig. 9にプ

ロットされるデータは Fig. 8 で示される加工度 $\epsilon = 4.6$ ($d = 0.3$ mm ϕ) および 6.8 ($d = 0.1$ mm ϕ) で伸線加工した線材の値を用いている。Fig. 9 では従来のピーク時効-伸線加工プロセスで作製された Cu-Ti 合金線材よりも過時効-伸線加工で作製した線材の方が強度-導電性バランスに優れることが確認される。また、Ti 組成が高い線材ほど Fig. 9 では右上の位置にプロットされ、強度-導電性バランスが改善されることが明示される。過時効-伸線加工で作製した Cu-Ti 合金線材群は、強度-導電性バランスでは実用銅合金中で最高レベルにあるといえる。

本研究より、合金の Ti 組成を制御すれば比較的広い範囲で強度-導電性バランスを制御できることも示唆される。Cu-Ti 二元系状態図では Cu に対する Ti の最大固溶度は 5 at.% である。例えば、最大固溶限付近の組成を持つ合金線材を過時効-伸線加工プロセスに供すれば、Fig. 8 より引張強さ 1500 MPa-導電率 27% IACS をもつ線材 (加工度 $\epsilon = 4.6$)、あるいは引張強さ 1900 MPa-導電率 17% IACS を示す線材 (加工度 $\epsilon = 6.8$) の実現が予想される。今後、合金組成だけでなく加工・時効工程を精査すれば、更に高性能な合金線材が実現する可能性は高い。

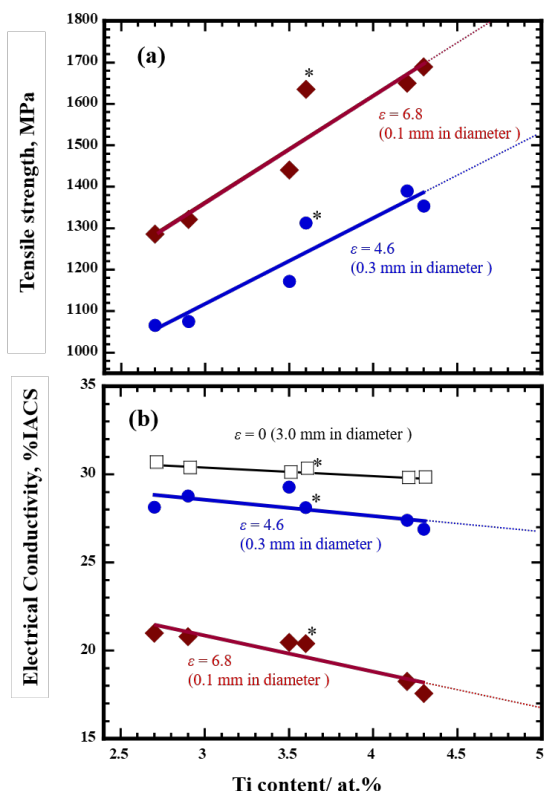


Fig. 8 -過時効 Cu-(2.7~4.3) at.% Ti 合金を加工度 $\epsilon = 4.6$ ($d = 0.3$ mm ϕ), $\epsilon = 6.8$ ($d = 0.1$ mm ϕ) まで伸線加工した線材の引張強さ (a) および導電率 (b). 溶体化 Cu-(2.7~4.3) at.% Ti 合金の導電率も付記する。

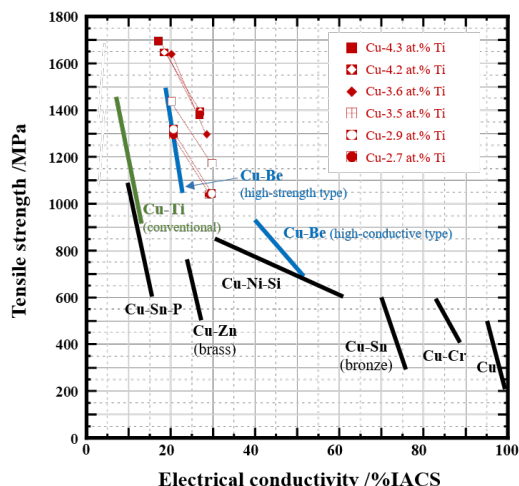


Fig. 9 -本研究より開発した Cu-(2.7 to 4.3) at.% Ti 合金線材および各種汎用銅合金線材の引張強さ-導電率マップ¹⁴⁾。

4. 結び

過時効-伸線加工プロセスにより種々の組成の Cu-Ti 合金線材を試作し、合金組成が強度、導電性および組織変化に与える影響を調べた。Ti 組成が大きい合金ほど過時効により得られるフルラメラ組織中の板状 β -Cu₄Ti の体積率が大きくなる。これを伸線加工すると、Ti 組成が大きいほど線材中にナノファイバー状の β -Cu₄Ti が高密度に分散するため、強度が向上する。導電率は Ti 組成が大きいほど低下するが、従来材 (ピーク時効-伸線加工線材) と比較して高い値を示す。その結果、過時効-伸線加工プロセスでは、従来材より強度、導電性が両方とも改善された線材群が作製できることが実証された。

本研究成果で特筆すべきは、高強度-高導電性 Cu-Ti 合金線材を作製するには、従来の熱処理条件を変更するだけであり特殊な設備が不要であることである。現在では、民間企業の協力のもと数 km~数 10 km の長尺の線材サンプル品が作成可能であることを確認した。用途開発の見込みが立ちさえずれば、すぐに実用化される可能性は高い。

今後は、過時効-伸線加工プロセスを Cu-Ti 合金だけでなく、Cu-Ni-Sn 合金や Cu-In 合金に適用し、その汎用性を検証中である。Cu-Ti 合金や Cu-In 合金では細線材だけでなく、太線材やリボン線、平角線材などの試作も試みている段階である。今後の展開にも注目してほしい。

謝辞

伸線加工はトクセン工業(株)のご尽力を賜った。実験の一部は東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センターの設備を利用した。本研究の遂行に当たっては東北大学金属材料研究所 青柳英二氏、石黒三岐雄氏、門井祐輔氏、大阪府立大学 岩瀬彰宏教授、天野晋太郎氏、手嶋理裕氏、Korea Institute of Materials Science Prof. Han, Dr. E.A. Choi のご協力を賜った。本研究は公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2017007) によって遂行された。

参考文献

- 1) S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, and D.S. Sarma: *Acta Metall.*, **44** (1996) 2285-2293.
- 2) S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T. Al-Kassab, and R. Kirchheim: *Metall. Mater. Trans. A*, **42** (2011) 2136-2143.
- 3) A. Datta and W.A. Soffa: *Acta Metall.*, **24** (1976) 987-1001.
- 4) W.A. Soffa and D. E. Laughlin: *Prog. Mater. Sci.*, **49** (2004) 347-366.
- 5) S. Semboshi, S. Sato, M. Ishikuro, K. Wagatsuma, A. Iwase, and T. Takasugi: *Metall. Mater. Trans. A*, **45A** (2014) 3401-3411.
- 6) C. Borchers, and R. Kirchheim: *Prog. Mater.Sci.*, **82** (2016) 405-444.
- 7) Y. Li, D. Raabe, M. Herbig, P.P. Choi, S. Goto, A. Kostka, H. Yarita, C. Borchers, and R. Kirchheim: *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 106104.
- 8) Y. Sakai and H.-J. Schneider-Muntau: *Acta Mater.*, **45** (1997) 1017-1023.
- 9) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, and N. Masahashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **49A** (2018) 4956-4965.
- 10) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, S.Z. Han, N. Masahashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **50A** (2019) 1389-1396.
- 11) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, and T. Takasugi: *Mater. Charact.*, **82** (2013), 23-31.
- 12) M.A. Turchanin, P.G. Agraval, and A.R. Abdulov: *Powder Metall. Met. Ceram.*, **47** (2008) 344-60.
- 13) S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase, and T. Takasugi: *Metall. Mater. Trans. A*, **48A** (2017) 1501-1511.
- 14) 日本銅センター, 日本伸銅協会: 伸銅品データブック (第2版), 2012.