

小角 X線散乱によるコルソン合金中の析出物
の時効処理中における in-situ サイズ変化測定 part 2
**In-situ Size-change Measurement of the Precipitates in Corson Alloys by
Small-angle X-ray Scattering under Ageing Treatment Part 2**

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古河電工(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。この析出現象のメカニズムを解明するために、溶体化処理した Cu-Ni-Si の三元系合金について、時効析出温度で熱処理しながらの SAXS 測定を行った。測定結果として、温度保持過程で、high-q 側にピークが確認された。また、low-q 側の散乱強度が増加した。測定後の試料の表面を研磨し、再度測定を行うと low-q 側の散乱強度のみ減少した。これより、high-q 側の散乱ピークは析出物(Ni₂Si)由来であり、low-q 側での散乱強度増加は、表面酸化の影響と考えられる。

キーワード： コルソン合金、析出物、SAXS、時効処理、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。

そこで 2014 年度 A 期において、時効熱処理しながらの X 線小角散乱(SAXS)測定を計画し、実験を行った[2]。測定結果としては、時効処理過程において異なる q=レンジで散乱強度の増加がみられた。TEM 観察の結果等から考察すると high-q 側の散乱強度の増加は、Ni₂Si の析出現象と結論した。一方で、low-q 側の散乱強度の増加に関しては、「表面酸化」又は「Ni₂Si 以外の析出現象」を推測した。また、実験においても加熱ステージの性能上および安全上、400°C までしか加熱することができなかった。

前回の実験における課題を踏まえて、今回の実験では、測定試料として Cu-Ni-Si 系合金における最もシンプルな Cu-Ni-Si 三元系合金を準備した。また、加熱ステージは最高 1300°C まで上げることのできるステージを準備した。以下に実験結果を紹介する。

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 まで薄片化を行っている。実験の直前に試料をエタノール、アセトンにて超音波洗浄を行った。その後、真空デシケーターにて約 30 分間真空処理を行った。

SAXS 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 18 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を標準試料として測定した[3]。時効熱処理には、Instec 社製の加熱ステージ：HS1300G(High Temperature Gas-Tight Hot Stages)を用いた。

測定条件は、昇温レート：10 °C/min、最高到達温度：450°C と 500°C とし、各温度で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データの取得、透過率測定、SAXS 測定の順である。SAXS 測定の露光時間は 54 sec であり、上記の測定ルーチンを1分毎に行った。

また、表面酸化による影響を調べるために、実験終了後の試料をサウンドペーパーにて表面を研磨し、上記の条件にて SAXS 測定を行った。

表 1. 供試合

元素種	Ni	Si	Cu
mass %	3.0	0.6	Bal.
mol %	3.2	1.3	Bal.

結果および考察：

図 1 に時効温度 450°C における各保持時間毎の I-q プロファイルを示す。450°C まで炉を上げた時点では、室温におけるプロファイルと大きな違いは見られない。僅かに $q = 0.8 \sim 2(\text{nm}^{-1})$ の範囲で散乱の増加が見られた。その後、時間を追う毎に上記の散乱強度は増し、 q レンジも low- q 側にシフトした。6時間経過した時点での I-q プロファイルの変化は、飽和する様子はなく、更に増加及び low- q 側へのシフト傾向にある。図 2 に時効時間 500°C の I-q プロファイルを示す。500°C に到達した時点で、 $q = 0.6 \sim 2(\text{nm}^{-1})$ のレンジに明確な散乱が確認された。この散乱は、450°C での時効処理と同様に、時間を追う毎に散乱強度の増加、low- q 側へのシフトを確認できた。450°C-6 時間時効処理に比べて、500°C-6 時間時効処理を行った方が、散乱が low- q 側にシフトしていることから、450°C-6 時間の時効処理では、析出物の成長は途中段階である推測された。

時効処理を行うと $q=0.055 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ にかけて散乱強度が増加する現象が確認された。時効処理前は、金属光沢が確認されたが、処理後はその光沢は失われて、若干変色が見られた。これより、 $q=0.055 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の散乱強度の増加は表面構造の変化になると推測し、測定後の試料の表面研磨を行った。研磨後は、金属光沢が確認された。図 3 に研磨前後の I-q プロファイルを示す。 $q = 0.5 \sim 2.8 \text{ nm}^{-1}$ のレンジの散乱はあまり変化せず、 $q = 0.055 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ のレンジの散乱強度は大きく減少した。これより、 $q=0.055 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ の散乱強度の増加は、時効処理による表面構造の変換によるものと考えられる。更に本実験後、off line での実験で、450°C-3 時間時効処理を行った試料を、オージェ電子分光にて深さ分析を行ったところ、表面より 2 μm 程の深さまで酸素が検出された。以上の結果から、時効処理により金属表面が酸化され、SAXS の I-q プ

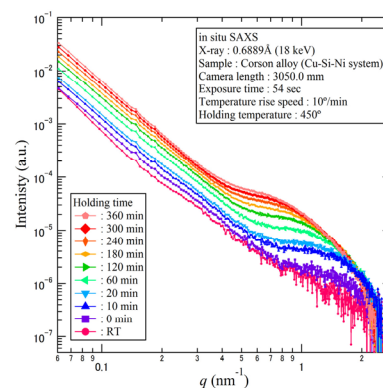


図 1. 時効温度 450°C の I-q プロファイル

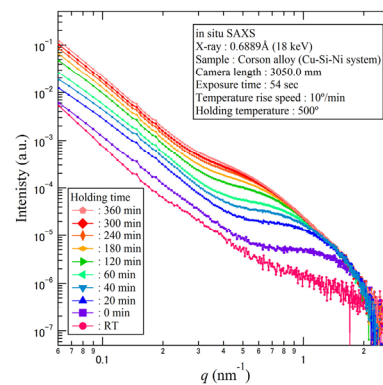


図 2. 時効温度 500°C の I-q プロファイル

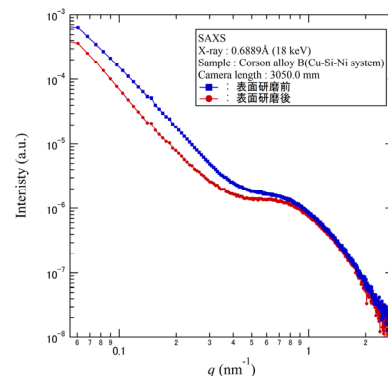


図 3. 時効処理後の試料における研磨前後の I-q プロファイル

ロファイルに影響を及ぼすことがわかった。

今後の課題：

今回の実験より、時効処理を行いながらの SAXS 測定により、析出現象を追うこと成功した。しかしながら、不活性ガス雰囲気における表面酸化は、I-q プロファイルに大きく影響することも確認できた。今後は、off line の実験で「還元ガス」や「酸素ゲッター」の効果を検討し、酸化の影響の少ない実験条件を検討する予定である。最適な条件が整い次第、再度、時効処理における SAXS 測定を行う予定である。

参考文献：

- [1] 荒木章良 他、銅と銅合金, **52**, pp.14-18 (2013).
- [2] 山崎悟志 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014A), 2014A1814.
- [3] F. Zhang et al., *Metall. Trans. A*, **41A**, 1151 (2010).