

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 3
In-situ Size-Change Measurement of the Precipitates in Corson Alloys by
Small-Angle X-ray Scattering under Ageing Treatment Part 3

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、熱処理しながらの X 線小角散乱(SAXS)測定を行った。本実験においては、加熱中の表面酸化を防ぐため、Ar+H₂ の混合ガスをフローしながら SAXS 測定を行っている。実験後の試料は金属光沢を保っており、表面酸化は抑えられたと考えられる。測定結果としては、析出物(Ni₂Si)由来の散乱ピークが確認された。一方で low-q 側の散乱は、Ar フローでの実験結果と比べて少ないながらも増加を確認した。これは表面酸化とは異なる層が形成されていると考えている。

キーワード： コルソン合金、析出物、SAXS、時効加熱処理、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 系化合物が微細析出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。

以上より 2014 年度 A 期、2014 年度 B 期において、時効熱処理しながらの SAXS 測定を計画し、実験を行った[2][3]。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。この low-q 側の散乱強度の増加は析出物の体積率を算出するには障害となる。よって今回は、加熱ステージ内に Ar+H₂ 混合ガスを流し、試料周りを還元状態に保ったまま実験を行った。

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 30 分程、真空引きを行った。

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 ペヘン酸銀の回

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経験試料として測定した[4]。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+H₂ 混合ガスで置換した後、一定量の Ar+H₂ 混合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 54 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	Cu
mass %	3.0	0.6	Bal.
atomic%	3.2	1.3	Bal.

結果および考察：

図 1 に Ar 混合ガスと Ar+H₂ 混合ガスを流しながら時効処理した合金の I-q プロファイルを示す。Ar 混合ガスでは $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ のレンジで X 線の散乱強度が最も大きく、析出物による散乱も low q 側の散乱に埋もれてブロードになっている。一方で Ar+H₂ 混合ガスでは、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ のレンジが Ar 混合ガスのものより低く、析出物による散乱がシャープになっている。Ar+H₂ 混合ガスの試料は、実験後も金属光沢を維持しており、酸化の影響を抑えられたと考えられる。しかしながら、時効処理前に比べて X 線の散乱強度が増加している。この増加分に関して、他の分析手法を用いて今後調査していく。

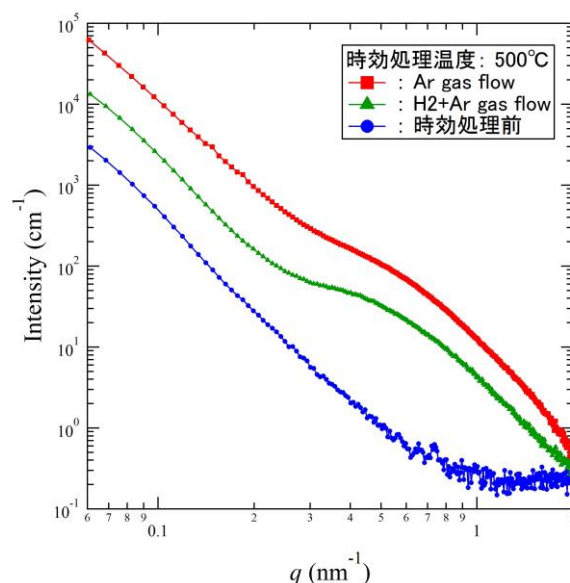


図 1. Cu-Ni-Si 系合金の I-q プロファイル

参考文献：

- [1] 荒木章好 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] 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(2014B), 2014B1942.
- [4] F. Zhang et al., *Metall. Trans. A*, 41A, 1151 (2010).