

Cu-Cr 複相合金の開発

Development of Cu-Cr In-Situ Composite

三原 邦照*
Kuniteru Mihara

栗原 正明*
Masaaki Kurihara

大山 好正*2
Yoshimasa Ohyama

鈴木 洋夫*3
Hirowo G Suzuki

概要 Cu母相へ第二相としてCrを配置したCu-Cr複相合金を創製した。この合金はこれまで線材を研究対象とし、高強度高導電性の特徴を示す材料であった。今回、板材へ線材と同じく in-situ で第二相のCrを延伸させ、リボン状の第二相に成すことに成功し、線材と同じく高強度高導電性の特性を示した。また、第二相が圧延方向に配向した組織を有する材料では機械的特性や物性値に異方性が見られるが、本複相合金にはそれがほとんど現れない極めて特異的な特徴が見られた。更に、第二相のCrが加工により延伸することにより、熱膨張係数が低下する特性が明らかとなった。これまでの高強度高導電性の特徴にくわえて、熱膨張係数を制御できる画期的な合金を開発した。今後、これらの特性はヒートシンク材など種々の Thermal management 材料として応用されることが期待される。

1. 緒言

金属材料の中で銅の特徴は、電気や熱の伝導率が高く、塑性加工が容易なことである。しかしながら、銅は加工や添加元素を加えて強度を高めると格子ひずみや不純物効果により導電率は低下するため、強度 (TS) と導電率 (EC) は相反する関係を持つ。

そこで本研究の基盤研究^{1)~4)}では、従来の方法とは異なりCu母相中で脆性 (ぜいせい) 材料のCrを第二相の in situ でアスペクト比の大きいファイバー状になす方法を採用した。具体的にはCuとCrを溶解してCr初晶を分散させた鋳塊を溶解鋳造し、その鋳塊へ加工と熱処理を加えて第二相のCrとCu母相から成る複相合金を作製した。従来、このような方法で第二相のCrをCu母相に配置させた例はなく、全く新しいコンセプトに基づく高強度高導電性材料の創製に成功している。

高強度高導電性の特性を有するCu-Cr複相合金はこれまで線材に重点をおき学術的な研究^{1)~4)}が行われてきた。この合金は上記に述べたように第二相のCrを強化相としており、加工方向にCr相が配向している組織が特徴的である。

さて、本合金のCu-15%Cr (15Crと記す) の用途を探索する中で高強度高導電性を有する薄板の開発が切望されていることがわかり、用途展開が広がる可能性が見られた。本研究では薄板を作製する工程を設計して薄板開発の基本工程を検討し、その特性評価を行った。

作製された15Crの薄板材では第二相が圧延方向へ配向して

いるにもかかわらず、機械的特性や物性値の異方性が小さく、他の複合材とは異なる知見が得られた。更に、同板材では熱膨張係数が一般的な複合則より小さくなる特性が見られ、高導電性かつ低熱膨張性を示し Thermal management 材料として有望な特徴を示したので報告する。

2. 実験方法

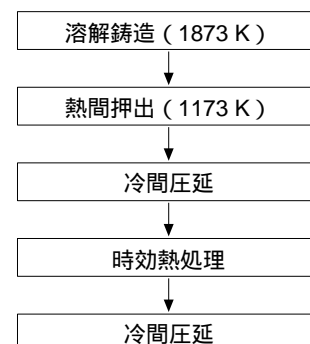
溶解には高周波真空誘導溶解炉 (VIM) を使用し、原料は無酸素銅とCr (純度3N: 99.9%) である。

表1には代表的な成分分析結果、表2には工程履歴を示す。

表1 成分分析結果 (mass %)
Chemical composition

Cr	S	P	O	Cu
14.9	0.004	< 0.001	0.047	Bal.

表2 工程履歴
Preparation process of sheet sample



* 金属総合研究所 第一研究部 電子材料グループ

*2 金属総合研究所 第一研究部

*3 科学技術庁 金属材料技術研究所 プロセス制御研究部部長

15Crの薄板材は熱間押出により平角形条に押し出し、冷間圧延、823 K × 2 hの導電率回復熱処理、冷間圧延を行い、最小板厚0.15 mmの圧延材に仕上げた。なお、本研究中の冷間加工の尺度については加工度 η を用いる。ここで η は、 $\eta = \ln(A_0/A_1)$ で表され、 A_0 、 A_1 は冷間加工前後の断面積である。本研究中の η は冷間加工のみの表記であり、熱間加工材は $\eta=0$ となる。

組織観察は鋳塊、熱間加工材、様々な加工度の冷間加工材と時効熱処理材について、光学顕微鏡(OM)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。

機械的特性の調査及び導電率測定は、加工度と時効熱処理条件の異なる試料について行った。引張試験の試験片はJIS-13B試験片を準備し、インストロン型引張試験機を用いてクロスヘッド速度10 mm/minで室温中にて行った。硬度測定は、圧延垂直方向を鏡面仕上げた試料に対し、荷重300 gfで行った。また、導電率測定はダブルブリッジによる四端子法により端子間距離を100 mmとして293 Kの恒温バス中で測定した。熱膨張係数の測定にはTMA(Thermal Mechanical Analysis)を用い、昇温速度5 /minで室温から200 まで上昇させたときの熱膨張係数を採用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 組織観察

3.1.1 鋳塊組織

図1に鋳塊組織を示す。(a)はOM像、(b)は希薄硝酸で腐食させCu相を除去したSEM像を示す。この部位は鋳塊の湯底

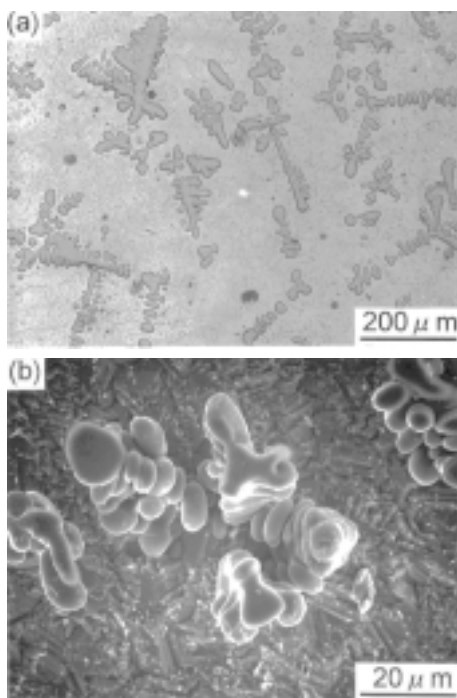


図1 Cu-15%Cr (15Cr)の鋳塊組織
 (a) 光学顕微鏡
 (b) SEM像(20%希薄硝酸で腐食した組織)
 Microstructure of as cast Cu-15%Cr (15Cr)
 (a) Optical microscope image
 (b) Scanning electron microscopy (SEM) image
 Cr dendrite after removing the Cu matrix by selective etching

から500 mmで切断し、そのほぼ中心部を観察した。(a)からはCu母相中にCrがデンドライト(樹枝状晶)として晶出していることがわかる。Cu-Cr二元状態図からCu母相へ固溶できるCr量は約0.7 mass%と見積もられ、約14 mass%のCrが初晶として晶出していると推測される。そのCr初晶の大きさは約100~200 μmである。Cr初晶がデンドライトであることが(b)からよくわかり、多くのデンドライトの形状は等方的な等軸晶を形成している。なお、凝固時に共晶反応で生じるCrは、これまでの研究⁴⁾で熱間加工時に粉碎され強化相として寄与しないことがわかっており、本研究の対象からは除く。

3.1.2 加工組織

図2に加工組織を示す。(a)は熱間押出材のOM像、(b)は $\eta=1.1$ の冷間圧延材でCu母相を腐食により除去して観察したSEM像、(c)は $\eta=4.5$ の冷間圧延材を観察したOM像である。(d)は(c)のCu母相を腐食して除去後にCr相のみを抽出してSEM観察した結果である。なお、(b)、(c)は圧延平行方向からの観察結果である。

(a)から熱間加工により鋳塊組織で見られた初晶Crが粉碎されて粒状となり、Cu母相中に均一に分散することがわかる。(b)の $\eta=1.1$ 材からはCr相が圧延加工方向へ延伸しはじめている様子が観察された。また、加工度が増した $\eta=2.3$ では、ほぼ加工方向に配向した組織が観察されている。ダイス伸線した線材の場合でも同じ加工度の $\eta=2.3$ で圧延方向へ配向していることが確認されており、加工方法に関係なく、ほぼ同じ加工度でCr相は圧延方向へ配向することがわかった。なお、板材断面の中心部と表層部でCr相の形状には差がなかった。

また、(c)の $\eta=4.5$ 材では圧延方向へ脆性材料のCrが伸びて配向していることが確認された。しかし、組織の一部には延伸に至っていないCr塊が見られた。このCr塊は $\eta=4.5$ 以下の組織では多く存在し、加工度が増加すると減少することが確認された。更に η が増せば延伸すると推測される。(d)から延伸したCr相は幅約10 μm、厚さ約1 μmのリボン状と成っていることが観察された。なお、長さが数mmのCr相も見ついている。

よって、板材における第二相のCrの延伸状態をまとめると次のようになる。図1の(a)、(b)に示した鋳塊組織ではCu母相中にCrがデンドライト状に晶出していたが、図2の(a)に示すように熱間加工を行うとCrデンドライトは破碎され球状になる。そしてCu相中にほぼ均一に分散する。冷間加工度の増加と共にCr相間隔が狭くなり、 $\eta=4.5$ の図2(c)ではCr相が加工方向に伸長した組織となる。Cu相を除去すると図2(d)に示すようにリボン状に成っていることがわかる。

つまり、冷間加工により脆性材料のCrがCu母相中でリボン状へ変形しながら、その間隔を小さくして延伸することがわかった。これは線材で得られた知見^{1)~4)}と同じである。

3.2 機械的特性と導電率

3.2.1 冷間加工材

図3は引張強度と冷間加工度(η)の関係を示す。この図には板材と比較するために15Crの線材がプロットしてある。板材、線材とも η が大きくなるに従って強度は増加し、板材では $\eta=4.8$ において最高強度698 MPaを示した。板材と線材ともに η と強度の関係は直線で近似され、その増加(傾き)はほぼ同

じである。

線材の強化機構は第二相が母相からの転位の通過に対して障害となる Pile-up モデルにおいて、Hall-Petch の式を複相合金に拡張して適用することで整理することができている^{1)~4)}。よって、板材でも線材と同様に加工率と共に強度が上昇することが確認されていることから、同じ強化機構が作用していると推測される。なお、 $\eta=4.5$ 材の TEM 観察から板材でも線材と同様にサブミクロンの結晶粒径となった Cu 母相が確認されている。

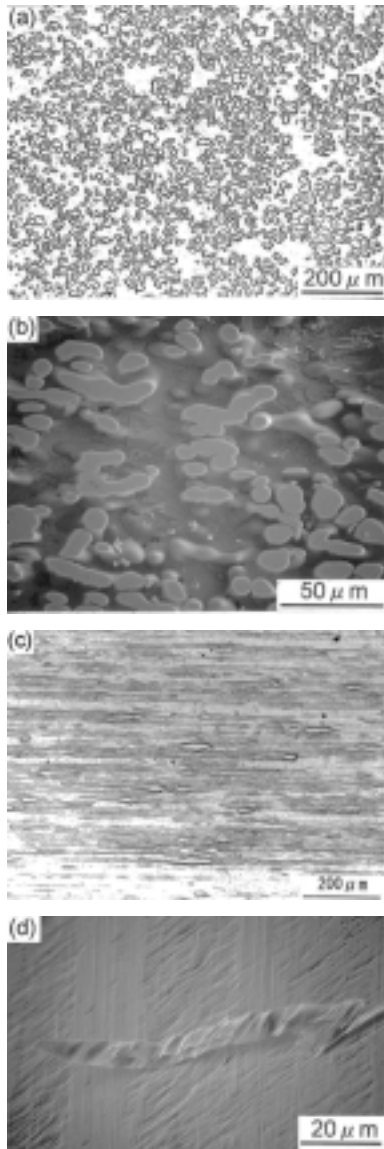


図2 Cu-15%Cr (15Cr) の加工組織
 (a) 熱間加工材
 (b) 冷間加工材 ($\eta=1.1$) 腐食により Cu 相を除去
 (c) 冷間加工材 ($\eta=4.5$)
 (d) 腐食後、取り出した Cr 相 ($\eta=4.5$)
 Microstructure of Cu-15%Cr (15Cr) in-situ composite
 (a) After hot work
 (b, c) Longitudinal cross section, after cold rolling at $\eta=1.1$ and $\eta=4.5$
 (d) Cr ribbon extracted from cold-rolled 15Cr alloy
 (b and d are after removing the Cu matrix by selective etching)

3.2.2 時効熱処理材

図4は $\eta=4.5$ の板材に573~1073 Kまで種々の温度で1hrの時効熱処理を行った後の、機械的特性 (TS, YS, EI) と導電率 (EC) の測定結果である。

TS, YS は冷間加工材 (As rolled) が最も高く、熱処理温度が上昇するに従って強度は低下する。しかし、一旦(いったん)強度は723 Kで低下するが、再び上昇し773 Kでピークとなる。これはCrの析出強化であり、線材と同様の析出挙動⁴⁾を示すことが確認された。強度は823 K以上では再び低下する。これまでの研究^{1)~4)}から823 K以上ではCr析出物が粗大化し、過時効領域であることが確認されている。しかし、一般的な析出型銅合金と比較して、Cu母相が再結晶して軟化する823 K以上で強度の低下はほとんど見られない。これはCr相が強化相として寄与しているためと推察される。なお、Crの再結晶温度は約1173 Kと言われている。

導電率はAs rolledで40% IACS以下であるが、熱処理温度が高くなるに従って上昇(回復)し、773 K以上の熱処理温度では75% IACS以上の高導電性を示す。導電率は過飽和に固溶しているCrが析出を起こし、固溶元素の減少により上昇する。しかし、900 K以上の熱処理温度で導電率は低下した。これは析出したCrの再固溶と考えられる。これらの結果は線材と^{1)~4)}一致する。

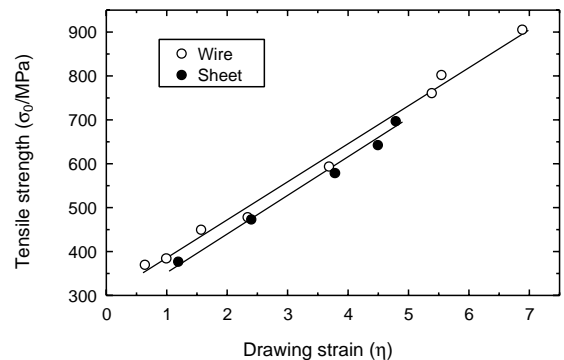


図3 引張強度と加工度; η の関係
 Relationship between the tensile strength and working ratio (η)

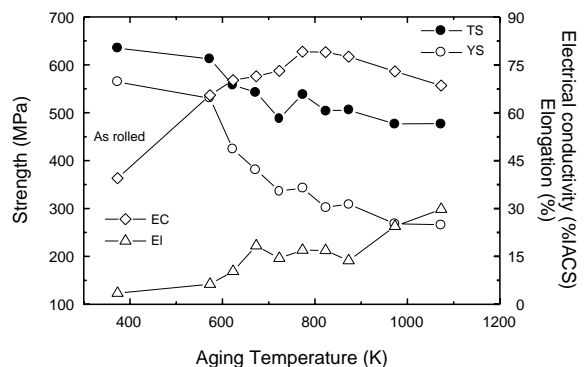


図4 機械的特性/導電率と熱処理温度の関係
 TS : 引張強度, YS : 0.2% 耐力値, EI : 伸び, EC : 導電率
 Relationships between the mechanical property / electrical conductivity and annealing temperature
 TS : Tensile strength, YS : 0.2% proof strength, EI : Elongation, EC : Electrical conductivity

よって、熱処理温度として最適な773 Kで熱処理を行い導電率を回復した後、再び冷間圧延した材料は $TS=702$ MPa, $EC=75.6\%$ IACSを発現した。

3.3 板材の異方性

このようにCr相で強化された複相合金は高強度高導電性の特性を発現することが期待される。しかしながら、一般的に第二相が配向された材料には異方性が存在する⁵⁾とされている。そこで、板材に加工した15Crについて種々の異方性について調査した。

3.3.1 機械的異方性

図5は15CrのAs rolled材 ($\eta=4.5$)を圧延方向を 0° として、その方向に対して $0 \sim 90^\circ$ にかけて引張試験片を切り出し、機械的特性 (TS , YS , EI)を調べた結果である。Cr相に平行な 0° とCr相に垂直な 90° 方向の強度が高く、 45° 方向が約80 MPa低下することが確認された。また、全伸びはどの角度でも差はなく、Cr相の配向による機械的特性への影響は小さいことがわかった。

これは一般的な繊維強化型の複合材とは挙動が大きく異なる。繊維強化型複合材では強化された方向の強度は高いが、その方向と異なる方向の強度は低下する報告^{5) 6)}が多い。しかし、Cu-Cr複相合金では圧延方向によらず強度がほぼ等しく、機械的特性の異方性が見られない。

この原因については、Cr相とCu母相の界面の転位状態などを調査しているが明確な原因の特定ができておらず、理論的な解析も含め検討を継続中である。

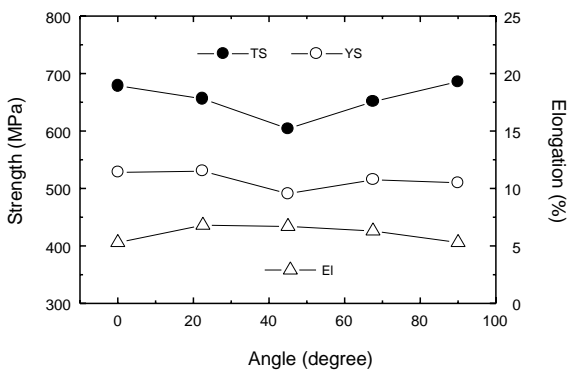


図5 機械的特性の異方性 ($\eta=4.5$)
The anisotropy of mechanical property in $\eta=4.5$

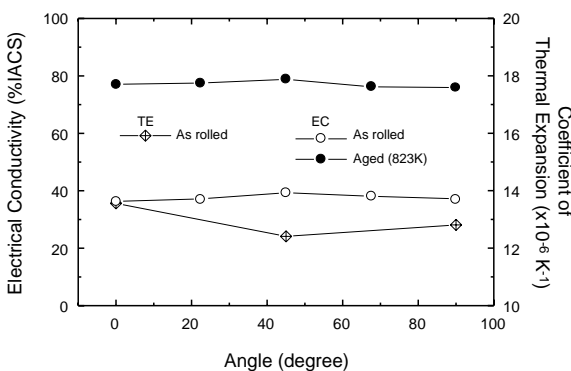


図6 物性値の異方性 ($\eta=4.5$)
The anisotropy of physical property in $\eta=4.5$

3.3.2 物性値の異方性

物性値の異方性を調査するため導電率 (EC)と熱膨張係数 (TE)について角度を変えて切り出した試験片を準備した。 EC はAs rolled材と823 K \times 1 hの熱処理材を測定した。また、 TE はAs rolled材について測定した。それらの結果を図6に示す。

熱処理を行うことにより固溶元素 (主にCr)の析出及び加工歪 (ひず)みの回復が起こり、 EC は上昇するが、機械的特性と同様にCr相の配向による異方性は見られない。Landauerによれば第二相が細かく分散している複相合金では第二相の配向により導電率も異方性を生じることが報告されている^{7), 8)}。しかし、Cu-Cr複相合金の EC は固溶元素の影響は受けるが、Cr相の配向性には依存しないことが明らかとなった。

同様に熱膨張係数についても、Cr相の配向性にほとんど依存しないことがわかる。なお、測定した材料の TE は約 $13 \times 10^{-6}/K$ であり一般的な複合則から得られる値より小さいことが示されている。これについては次項で検討する。

このようにCu-Cr複相合金では第二相 (Cr相)の配向性に伴う機械的異方性並びに物性値の異方性が見られないという極めて特異的な特性を示すことが明らかとなった。

3.4 熱膨張係数

図7には15Crの熱膨張係数 (TE)と加工度 (η)の関係を示す。これは加工方向と平行な方向から切り出した試験片を測定した結果である。比較として純Cuも測定しプロットしてある。純Cuでは加工を行っても TE は低下しないが、15Crでは η が増加すると TE が低下する傾向を示し、最高加工度 $\eta=6.9$ では $12.5 \times 10^{-6}/K$ を示す。

この現象について、複合材の特性を示す方法として用いられている一般的な複合則 (加算則)⁵⁾を使用して TE を検討する。

$$TE_{com} = TE_f \cdot V_f + TE_m (1 - V_f) \dots \text{式 (1)}$$

TE_{com} : 複合材の熱膨張係数

TE_m : 母相の熱膨張係数

TE_f : 第二相の熱膨張係数

V_f : 第二相の体積含有率

15Crの場合、 TE_m : $17 \times 10^{-6}/K$, TE_f : $6.5 \times 10^{-6}/K$, V_f : 15% = 0.15の値を式 (1)へ代入すると $TE_{com} = 15.5 \times 10^{-6}/K$ の計算

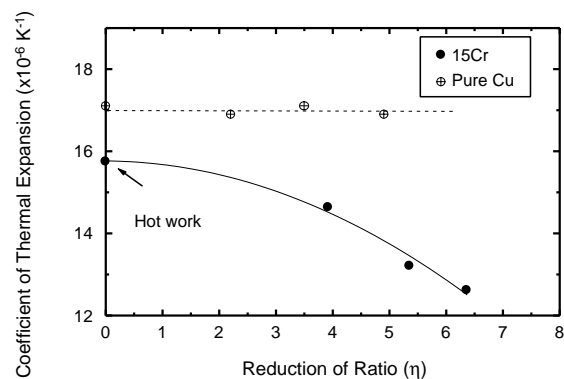


図7 熱膨張係数 (TE)と加工度 (η)の関係
Relationship between the thermal expansion and working ratio (η)

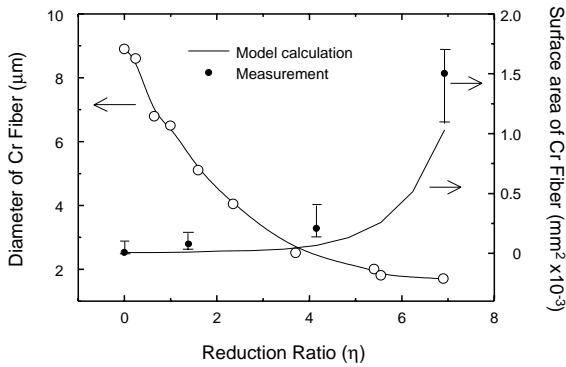


図8 Cr相の径，表面積と η の関係
Relationships between the Cr phase diameter / surface area and annealing temperature

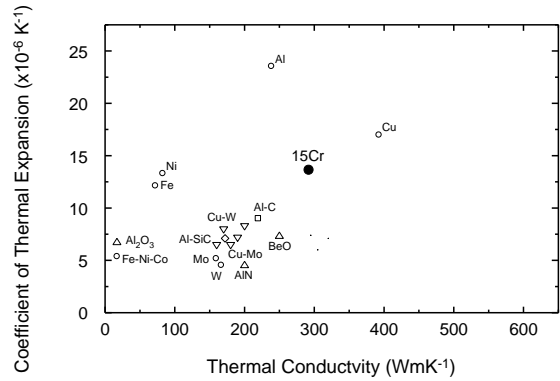


図9 熱膨張係数と熱伝導の関係
Relationship between the thermal expansion and thermal conductivity

値を得ることができる。この値は熱間加工材のTEよりわずかに低い。

式(1)では加工率の影響は含まれていないが、一般的な合金の場合には比較例として示した純CuのようにTEは加工率(=加工度: η)に依存しない。しかし、本複相合金は η の増加と共にTEが変化し極めて特異な特徴を示すことがわかった。

15Crの場合、 $\eta=6.9$ で示したTEの値は複合則(式(1))による計算からは第二相のCrが30%含有した値にほぼ一致する。第二相の添加量を増加させると導電率が低下し、また、溶解技術が困難となるが、本合金では第二相の添加量が少なくても低いTEが得られることがわかった。

η の増加と共にTEが低下する原因について検討した。図8にはOM及びSEM観察から求めた第二相であるCr相の径並びにCr相の表面積と η の関係、また、断面積の減少率から計算で求めたCr相の表面積と η の関係を示す。第二相のCrは η が増加すると延伸してCr相のアスペクト比(長さ/厚み)は増加する。Cr相の径を測定したところ η が増加するに従って指数関数的に減少することがわかった。逆に、Cr相の表面積は η 増加と共に増加し、Cr相の径と表面積は共に $\eta=6.9$ で最小、最高値を示す。また、計算で求めたCr相の表面積も同様の傾向を示す。

本複相合金の場合、他の複合材とは異なり加工により第二相の形状変化を伴う。 η が増加するに従ってTEが減少するのは、第二相のCrが延伸することによってCu母相との界面の面積が増加するためTE値の小さいCr相へ近づくためと推察される。よって、複合式で予測されたTEより小さい値を示すと考えられる。なお、TEM観察ではCu母相とCr相の界面には転位が集積している様子は観察されておらず、また、高加工度でも界面にはポイドの発生や剥離(はくり)などは観察されていない。更に継続してCu相とCr相の界面状態について調査を行っている。

このように、板材に加工してTEを測定し異方性を調査したが、機械的特性、導電率と同じく異方性は小さいことがわかった。また、データは割愛するが導電率を回復させる熱処理を行ってもTEは変化しないことが確認され、低熱膨張性と高導電性を両立したThermal management材料を創製することができた。最後に図9には熱膨張係数と熱伝導率(導電率からの換算)

の関係を示す。この図に示したように、15Crはプラスチックに近い熱膨張を有し、高熱伝導性を示す合金であり、種々のヒートシンク材として応用できると考えられる。

4. まとめ

本研究では従来の銅合金の強化方法とは異なり第二相をin-situで強化相とするコンセプトを提案し、Cu-Cr複相合金の板材を創製して特性を評価した。以下、得られた結果についてまとめる。

- (1) 板材の強度は線材と同様に加工と共に増加し、高強度材が得られる。
- (2) 開発した板材の機械的特性の異方性は小さく、Cr相の配向の影響は見られない。ただし、 45° 方向が 0° と 90° と比較して約10%の低下となる。なお、伸びの異方性は無い。板材の導電率の異方性はAs rolled材、熱処理材共に無く、Cr相の配向性に依存しないことがわかった。
- (3) 冷間加工度が増加するに従って熱膨張係数が低下するという極めて特異な特徴を示し、高導電かつ低熱膨張の特性を示した。これは加工による第二相のCrの変形が作用していると推察される。
- (4) 線材と同様に板材においても高強度高導電性材料の開発が可能であり、 $TS=702$ MPa, $EC=75.6\%$ IACSの特性を得た。

参考文献

- 1) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫:日本金属学会誌, 61 (1997) 1044
- 2) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫:日本金属学会誌, 62 (1998) 238
- 3) 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫:日本金属学会誌, 62 (1998) 599
- 4) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫:日本金属学会誌, 61 (1997) 397
- 5) 幸田成康:日本金属学会会報, 13 (1974) 557
- 6) 田谷稔:軽金属, 42 (1992) 524
- 7) R.Landauer: J.Appl.Phys., 23 (1952), 779
- 8) 長村光造, 中村藤伸:軽金属, 33, (1983), 55