過時効-強伸線加工プロセスによる引張強さ 1600 MPa 超級高強度 Cu-Ti 合金線材の開発

.........

千星 聡*

1. はじめに

電気・電子分野では、機器の小型化と効率化が進む中、電子部品や実装配線に使用される銅合金線材や薄板材の強度と導電性の向上が重要な課題となる。特に、スマートフォンやタブレット型 PC などの最先端の電子機器に使用されるリードフレームやコネクタ用導電材料には、高い強度、導電性、曲げ加工性、耐久性が要求され、多少コストがかかっても、性能を優先する傾向がある。現在、このような導電材料には引張強さが1000 MPa を超える高強度の時効析出型合金(例:Cu-Be, Cu-Ni-Si, Cu-Ti系)が広く採用されているが、電気・電子機器が持続的に発展する中で、今後も導電材料に対する要求特性は更に高まることは明らかである。しかし、従来の合金設計や時効析出条件の最適化による組織制御だけでは、性能を飛躍的に向上させることが難しいのが現状である。このため、次世代の高強度導電材料の開発には、従来の枠組みを超えた斬新なアプローチが必要不可欠となる。

候補となるアプローチの一つとして、共晶や共析変態といった二相分離型相変態を利用し、強加工を施す技術が挙げられる。例えば、パーライト鋼線(α -Fe/Fe₃C 二相共析材の伸線加工品)(α)(α)や Cu-Ag 線材(Cu/Ag 二相固溶体共晶材の伸線加工品)(α)(α)などがこれに該当する。これらの線材では、溶製または熱処理工程で母相と第二相とが積層したラメラ状複相組織を α -situ で形成させ、これを強伸線加工することで、母相中に第二相をナノファイバー状に均一分散した組織にすることにより高強度化を実現している。この技術では、転位硬化、結晶粒微細化による強化、分散強化、複合強化などの複数の強化機構が相乗的に作用し、顕著な強度向上が起こる。さらに、母相の組成や第二相の体積分率を調整するこ

とで、導電率をある程度制御することも可能である.

この技術を Cu-Ag 以外の銅合金にも適用し、特徴的な性 能を備えた新しい高強度導電性線材を開発できれば、電気・ 電子分野に大きなインパクトを与えることになる. 我々のグ ループでは、時効析出型 Cu-Ti 合金で観察される結晶粒界 での不連続析出反応(α' -Cu $\rightarrow \alpha$ -Cu+ β -Cu₄Ti)(5)(6)に着目し た. ここで、 α' -Cu は過飽和銅固溶体、 α -Cu は平衡組成の Cu 固溶体, β -Cu₄Ti は斜方晶構造(Au₄Zr 型,格子定数 a=0.453 nm, b = 0.434 nm, c = 1.292 nm)をもつ化合物相であ る. 不連続析出反応により形成される緻密な α-Cu/β-Cu₄Ti ラメラ状組織を伸線加工や強冷間圧延に供することで, β-Cu₄Ti をナノファイバー状に均一分散した線材および薄板材 の開発を進めており、最近では、引張強度 1600 MPa を超 える線材の開発に成功した(7)(8). この強度は銅合金の中では 最高水準に位置し、加えて、従来の Cu-Ti 合金線と比較し て導電率も高いという導電材料として魅力的な特徴をもつ. 本稿では、この高強度 Cu-Ti 合金線材の開発経緯と、更な る高性能化を目指した取り組みについて詳しく紹介する.

2. Cu-Ti 合金の時効による組織および特性の変化

図 2 に Cu-4.0 at % Ti 合金溶体化材を450℃で時効したと

^{*} 島根大学材料エネルギー学部;教授(〒690-8504 松江市西川津町1060)

Development of Cu-Ti Alloy Wires with Tensile Strength Exceeding 1600 MPa Via Over-aging and Severe Cold Drawing; Satoshi Semboshi*(*Faculty of Materials for Energy, Shimane University, Matsue)

Keywords: copper alloy, dual-phase, aging, heat-treatment, wire-drawing, strength, electrical conductivity, microstructure 2025年1月10日受理[doi:10.2320/materia.64.383]

きの微細組織を示す. 時効初期(1h)では,スピノーダル分解による周期約1 nm の濃度変調が観察される $(\boxtimes 2(a))$. この時点では,Ti 濃縮相はfcc 構造のままであり,これは制限視野電子回折(SAED) 図形から確認できる。3 h 時効材では,結晶粒内に長さ $10\sim50 \text{ nm}$ のロッド状析出物が微細分散する $(\boxtimes 2(b))$. SAED 図形には準安定相 β' - $\text{Cu}_4\text{Ti}(正方)$

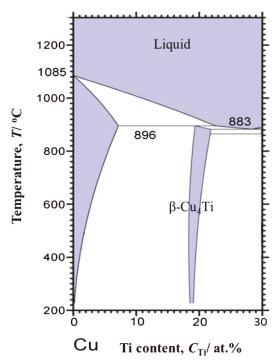


図 1 Cu-Ti 系部分状態図(Cu-rich 側). (オンラインカラー)

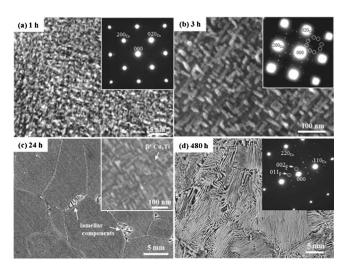


図 2 450°Cで(a) 1 時間, (b) 3 時間, (c) 24 時間, (d) 480 時間時効した Cu-4.0 at%Ti 合金の微細組織. (a) は透過型電子顕微鏡(TEM)による明視野像, (b), (c), (d) は走査型電子顕微鏡(FESEM)像. (a), (b), (d) 右上には TEM-制限視野視野電子回折(SAED), (c) 右上には FESEM 高倍像を示す. (b) の SAED パターン内の○は,正方晶構造を持つ準安定相 β′-Cu₄Ti からの超格子反射を示す. (c) では,結晶粒界にて安定相 β-Cu₄Ti と平衡組成の α-Cu 固溶体から成るラメラ組織の生成がみられる.

晶,Ni₄Mo 型,格子定数 a=0.586 nm, c=0.365 nm)に対応する超格子反射(図中〇印)がみられるため,このロッド状析出物は β' -Cu₄Ti と同定される $^{(6)(10)-(12)}$. 24 h 時効材では, β' -Cu₄Ti の生成・成長が進む一方で(図 2(c)右上),結晶粒界から層状の安定相 β -Cu₄Ti と平衡組成の α -Cu 相から成るラメラ状組織が不連続析出する(図 2(c)) $^{(6)(13)}$. 480 h 時効材ではラメラ状組織が試料全面を占有し(図 2(d)),それ以降は組織的な変化は見られず,平衡状態に達したと判断できる。

420°C, 500°C, 600°Cで時効した場合でも,図 2 で示した 450°C時効材と同様に,濃度変調 \rightarrow Ti 濃縮相の規則化による β' -Cu₄Ti の生成 $\rightarrow \alpha$ -Cu/ β -Cu₄Ti ラメラ状組織の生成・発達 という過程で組織変化が進行する $^{(14)}$. つまり,平衡状態に 達するまでの時効時間は違えど,いずれの時効温度でも試料は最終的に図 $^{(2)}$ 2 (d) のようにラメラ状組織で全面占有される。また, β -Cu₄Ti の形状や層厚さも時効温度には顕著な影響を受けないことが確認される $^{(14)}$ 2.

図 3(a)に Cu-4.0 at% Ti 合金を 420° C, 450° C, 500° C, 600° C で時効したときのビッカース硬さの変化を示す.溶体化材ではビッカース硬さは 125 Hv であった.いずれの時効温度でも硬さは時効初期に急激に向上し,ピーク硬さに達した後,大きく低下する. 420° Cおよび 450° Cでの時効では,ピーク硬さは 270 Hv 以上の比較的高い値を示すが,これに到達するために約 12 h 以上の時間を要する.時効温度が高くなるほどピーク硬さは低下するが,ピーク硬さに達する時効時間

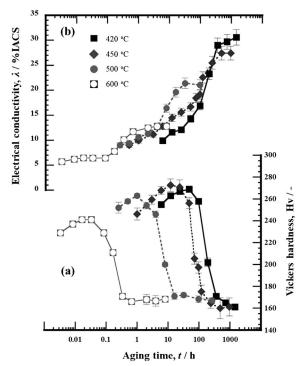


図3 420°C, 450°C, 500°C, 600°Cで時効処理した Cu-4.0 at% Ti 合金の(a) ビッカース硬さと(b) 導電率. ここで, 導電率は国際標準軟銅(International Annealed Copper Standard)の導電性を100%とした相対割合(%IACS)で表す

384 最近の研究

は短縮される。また,時効末期(相平衡状態到達後)のビッカース硬さはすべての時効温度で約 165 Hv に収束する。Cu-4.0 at%Ti 合金の時効による急激な硬化は,ロッド状の微細な β' - Cu_4Ti が結晶粒内に均一分散することで起こると説明できる $^{(6)(10)-(12)}$. 一方,ピーク硬さを超えると硬さが著しく低下する理由は,粗大な板状の β - Cu_4Ti を含むラメラ状組織が発達し,強化に寄与していた β' - Cu_4Ti の割合が減少するためである $^{(6)}$.

図 3(b)に Cu-4.0 at% Ti 合金を $420\sim600$ C で時効したときの導電率の変化を示す。Cu-4.0 at% Ti 合金の溶体化材における導電率は4.5% IACS である。時効に伴なって導電率はいずれの時効温度でも単調に増加し、最終的に飽和値に達する(図 3(b))。時効に伴なう導電率の増加は、時効中に準安定相 $\beta'-Cu_4Ti$ や安定相 $\beta'-Cu_4Ti$ の Ti 濃縮相が形成されることで Cu 母相中の固溶 Ti 量が減少することに起因する (15)。例えば、図 1 によれば、時効温度450 C C Cu 母相中の固溶 Ti 量が平衡組成の 0.4 at%程度まで低下することで,合金の導電率は最終的に30% IACS に達するが (6) 、飽和するまでに 480 h かかる。一方、時効温度が高くなるほど短時間で平衡状態に達するため、導電率は飽和値に達するしかし、時効温度が増加すれば Cu 母相中の平衡固溶 Ti 量が増加するため (図 1)、時効による導電率の最終的な飽和値は減少する。

3. 過時効-強加工プロセスによる高強度化

3.1 多段階過時効によるフルラメラ組織の形成

時効析出型 Cu-Ti 合金では、微細なβ'-Cu₄Ti が結晶粒内 に均一分散し, ラメラ状組織が発達する直前の組織(例え ば、図 2(c)のような組織)とすることで強度が最も向上する. Cu-Ti 合金を強度重視の用途に使用する場合,このような 強度が最大となる「ピーク時効」条件で製造することが一般 的である.一方、ピーク時効条件よりも過度に時効すると、 板状 β -Cu₄Ti を含むラメラ状組織が発達するため、Cu 母相 中の固溶 Ti 量が低減して導電率は向上するが、強化に有効 な微細 β' -Cu₄Ti が浸食されるため強度は著しく低下する. このような「過時効」条件はこれまで実用化の対象外とされ ていた. しかし、本研究では、過時効条件で形成される緻密 なラメラ状組織(図 2(d))を活用し、これを強伸線加工する ことで高強度化を目指した.この際、伸線加工前材としては (1) 伸線加工後に高強度化を達成するために緻密なフルラメ ラ組織を有すること, (2)高導電率を担保するために Cu 母 相中の固溶 Ti 量が十分低減されていることの 2 点が組織制 御の要件となる.

図 2,3 の結果から、420℃あるいは450℃で平衡状態まで等温時効した試料が伸線加工前材としての 2 つの要件を満たすが、フルラメラ状組織を得るのに $480 \, h(20 \, H)$ 以上の時間を要するのは実践的ではない.短時間でフルラメラ組織を形成させ、Cu 母相中の固溶 Ti 量が十分低減させる(導電率が30% IACS 以上になる)ためには、例えば、600℃→550℃

→500°C→450°Cの多段階の過時効処理が有効であると考えた.図4に Cu-3.6 at% Ti 合金を多段階過時効したときの導電率の変化を示す.600°Cで時効すると3hで導電率は12% IACS まで増加し飽和する.これは,600°C時効での組織変化が終了し,Cu 母相の固溶 Ti 量が平衡量(図1によれば~2.0 at%)まで低減したことを示唆する.その後,550°Cで3h,500°Cで3h,450°Cで12h 時効すると,Cu 母相の固溶 Ti 量は図1の固溶度線に沿って低下していき,これに伴い導電率は最終的に30% IACS まで向上した.この値は,450°Cで480h等温時効した試料と同じである.Cu-(2.7~4.3) at% Ti の組成をもつ合金でも600°C,3h→550°C,3h→500°C,3h→450°C,12hの多段階過時効で導電率が30% IACS 程度で飽和することを確認した.

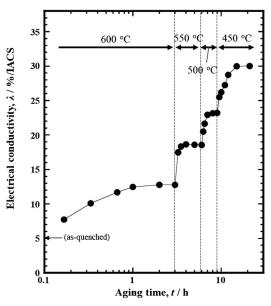


図4 Cu-3.6 at%Ti 合金溶体化材を600℃で3時間,550℃で3時間,500℃で3時間,450℃で12時間の多段階過時効処理に供したときの導電率の変化.

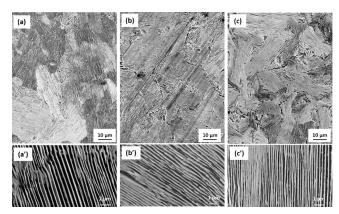
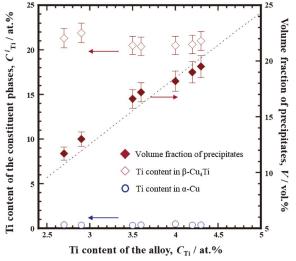


図5 多段階過時効処理した (a) Cu-2.7 at% Ti, (b) Cu-3.5 at% Ti, および (c) Cu-4.3 at% Ti 合金棒材 (直径 3 mmφ)の断面組織写真. 断面にほぼ垂直なラメラ組織の高倍率像を(a'), (b'), および(c')に示す. コントラストの暗い層は Cu 固溶体母相, 明るい層は β-Cu₄Ti 相に対応する.

図 5 に Cu-2.7 at% Ti, Cu-3.6 at% Ti, Cu-4.3 at% Ti 合金 の棒材(直径 3.0 mmφ)を溶体化した後に,600℃,3h→ 550℃, 3 h→500℃, 3 h→450℃, 12 h で多段階過時効を施した 試料の横断面組織を示す. いずれの試料でも板状β-Cu₄Ti と α-Cu 相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の厚さはいず れの試料でも 100~200 nm とほぼ一定であるが、平均ラメ ラ層間隔は合金の Ti 組成が高いほど狭くなる. 図6に多段 階過時効した Cu-(2.7~4.3) at % Ti 合金での α -Cu 相と β -Cu₄Ti 相中それぞれの Ti 含有量と, β-Cu₄Ti 相の体積分率 を示す. ここで、本データは抽出分離法を利用して実測され たものである $^{(16)(17)}$. いずれの試料に対しても、構成相の α -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 組成に応じて β-Cu₄Ti 相の体積分率は 8 vol%から 20 vol%まで単調に増 加することが確認される.この結果は、Cu-Ti 二元系平衡 状態図による天秤の法則から算出される値(図6点線)とよ く整合する.



このように、 450° Cでの等温時効では $480 \, h$ を要したフルラメラ状組織化のための過時効処理は、多段階時効では $21 \, h$ 程度まで短縮できる。また、合金の Ti 組成を増加させれば構成相の組成を一定にしたまま、 β -Cu₄Ti の体積分率を増加させることも可能である。この成果に基づけば、次工程の強加工プロセスにて高強度化を実現できる素材が適切に提供できる。

3.2 強伸線加工によるファイバー強化型線材の作製

図7に多段階過時効した Cu-4.3 at% Ti 合金棒材(直径 3.0 $mm\phi$)を室温にて直径 1.28 mm ϕ , 0.58 mm ϕ , 0.30 mm ϕ まで ダイス引抜伸線加工したときの横断面組織像を示す. 伸線加 工初期段階では, ラメラ組織の積層方向が伸線方向に対して 垂直に揃い始め、次に板状β-Cu₄Tiの厚さやラメラ積層間 隔が減少し、 β -Cu₄Ti が湾曲し始める(図 7(a)). さらに伸 線加工すると湾曲した β - Cu_4Ti は分断されファイバー状に なる(図7(b)). 板状 β -Cu₄Tiがファイバー状になること は、伸線加工後の試料から抽出分離法により採取された B-Cu₄Ti 相の FESEM 像から確認される(図 7(b')). 強伸線加 工段階では、ファイバー状 β -Cu₄Ti が微細化され、一部は Cu 相に再溶解するため β-Cu₄Ti 相の観察が困難になる(図 7 (c)). こ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 合金のいずれにおいても共通して 観察される⁽⁸⁾. しかし、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(図6),ナノファイバーが高密 度に分散される.

図8(a)に多段階過時効した Cu-(2.7~4.3)at% Ti 合金を伸線加工した際の加工度に応じたビッカース硬さの変化を示す。ここで,加工度は真ひずみ $\varepsilon(\varepsilon=2\ln(d_0/d),d_0,d$ はそれぞれ伸線加工前後の試料の直径)で示す。また,比較のため,ピーク時効した Cu-3.6 at% Ti 合金(直径 3.0 mm ϕ)についても同様のダイス引抜伸線加工を実施した。いずれの合金組成でも,多段階過時効後(伸線加工前)の合金棒材のビッカース硬さは 175 Hv 以下であり,ピーク時効材の硬さ (265 Hv)と比べて著しく低い値を示す。ピーク時効材では,伸線加工の初期段階で加工硬化による硬さの増加がみられるものの,真ひずみ $\varepsilon=3.2(d=0.58$ mm ϕ) 以降では硬さは 320 Hv 程度で飽和する。これに対して,多段階過時効材では,加工

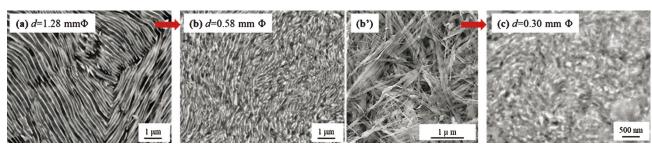


図7 Cu-4.3 at % Ti 合金線材 (直径 3.0 mm ϕ) を多段階過時効処理し、その後に (a) 真ひずみ $\varepsilon=1.6$ (直径 3.0 mm ϕ から 1.28 mm ϕ),(b) $\varepsilon=3.2$ (0.58 mm ϕ),(c) $\varepsilon=4.5$ (0.3 mm ϕ) まで伸線加工した際の断面組織写真。(b')右図は $\varepsilon=3.2$ (0.58 mm ϕ) まで伸線加工した線材中の析出物相(β - Cu_4Ti)を抽出分離により採取して、撮影した FESEM 像。(オンラインカラー)

386 最近の研究

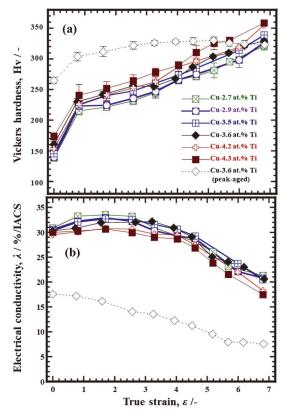


図 8 多段階過時効後,ダイス引抜伸線加工により作製した Cu-(2.7~4.3) at % Ti 合金線材の(a) ビッカース硬さと (b) 導電率. 横軸の加工度は真ひずみで示す. ピーク時 効処理後,同様の伸線加工により作製した Cu-3.6 at % Ti 合金線材のデータも付記する. (オンラインカラー)

度が増加するにつれてビッカース硬さは堅調に増加し、 ε = $6.8(d=0.1~\mathrm{mm}\phi)$ 以降でピーク時効材と同等以上の硬さを示す。また,加工度が同じ線材では Ti 組成が高いほどビッカース硬さが大きい傾向がある.

図 8(b) に多段階過時効した $Cu-(2.7\sim4.3)$ at % Ti 合金を伸線加工した際の加工度に応じた導電率の変化を示す.導電率に関しては,いずれの合金組成において多段階過時効材(伸線加工前材) は約30% IACS であり,ピーク時効材の導電率(17% IACS) より高い値を示す.多段階過時効材を伸線加工すると,加工度 $\varepsilon=4.0$ (d=0.4 mm ϕ) までは導電率が僅かに増加するが,それよりも伸線加工が進むと導電率は徐々に低下する.それでも,ピーク時効材の導電率(17% IACS) よりは高い値を維持する.加工度が同じ線材では Ti 組成が大きいほど導電率は低くなる傾向が確認される.

図 9 に ε =6.8 (d=0.1 mm ϕ) まで伸線加工した Cu-(2.7~4.3) at% Ti 合金線材の公称応力-ひずみ線図を示す. 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. 図10には, ε =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. 図10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示される.合金の Ti

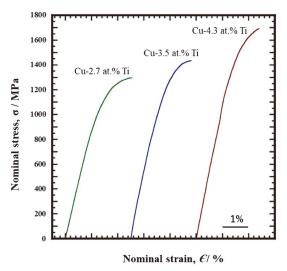


図 9 多段階過時効後,真ひずみε=6.8(直径 0.1 mmφ)まで 伸線加工した Cu-2.7 at % Ti, Cu-3.5 at % Ti, および Cu-4.3 at % Ti 合金線材の公称応力-ひずみ曲線. (オンラインカラー)

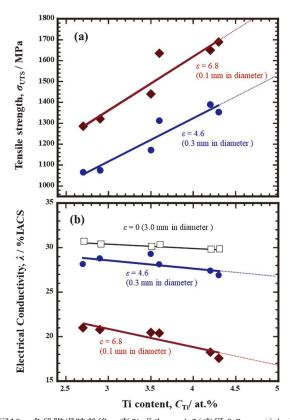


図10 多段階過時効後,真ひずみ ε = 4.6(直径 0.3 mm ϕ) および ε = 6.8(直径 0.1 mm ϕ) まで伸線加工した Cu-(2.7~4.3) at% Ti 合金線材の (a) 引張強度と (b) 導電率. (b) には,伸線加工前の Cu-(2.7~4.3) at% Ti 合金(ε =0)の 導電率のデータも付記する. (オンラインカラー)

組成が増加すると線材の引張強さが向上するのは、合金中の 板状 β - Cu_4 Ti の体積分率が増加し、ラメラ積層間隔が小さいため、伸線加工で β - Cu_4 Ti ナノファイバーが高密度に分散することが一因だと考察する。Ti 組成の増加にともなう

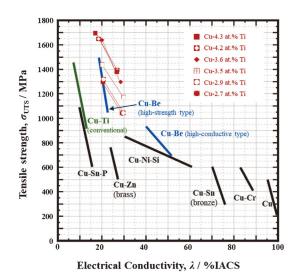


図11 多段階過時効-伸線加工で作製した Cu-(2.7~4.3) at % Ti 合金線材, および市販銅合金の引張強度-導電率マップ. (オンラインカラー)

線材の導電率の低下は、Cu 母相の体積分率の減少(β - Cu_4Ti の体積分率の増加)で説明できる。

図11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(8). ここで、図11にプロットされるデータは図10で示される ε = 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。従来のピーク時効-伸線加工プロセスで作製された Cu-Ti 合金線材と比較して、多段階過時効-伸線加工で作製した線材は、強度と導電性の両面で優れることが確認される。また、Ti 組成が高い線材ほど図11では右上の位置にプロットされており、強度-導電性バランスが向上することが明示されている。過時効-伸線加工で作製した Cu-Ti 合金線材群は、高強度型 Cu-Be 合金と同等以上の性能を示し、実用銅合金中で最も優れた強度-導電性バランスを有するといえる。

4. 低温焼鈍による高強度化

時効析出型 Cu-Ti 合金において,過時効(多段階過時効)により α - Cu/β - Cu_4Ti のフルラメラ組織を形成させ,続いて,ダイス引抜伸線加工を施して β - Cu_4Ti ナノファイバー化を試みた結果,銅合金の中で最高レベルの強度-導電性バランスを備えた線材の作製に成功した.この線材の更なる強度特性向上を達成すべく,我々のグループでは本線材に「低温焼鈍硬化」を適用することにも取り組んでいる.低温焼鈍硬化とは,時効温度や再結晶化温度以下の温度(Cu-Ti 合金の場合では450 $^{\circ}$ C以下)で比較的短時間の熱処理を施すことによって硬化を引き起こす現象である.この現象は,Cu-Sn-P, Cu-Zn, Cu-Ni 系など他の実用銅合金でも見られ,実用的には広く活用されている $^{(18)-(21)}$. α - Cu/β - Cu_4 Ti 複相組織を持つ Cu-Ti 合金線材でも低温焼鈍硬化が発現すれば,更に強度を向上させることが期待できる.

図12に Cu-4.0 at% Ti 合金の多段時効材を真ひずみ ε = 6.8

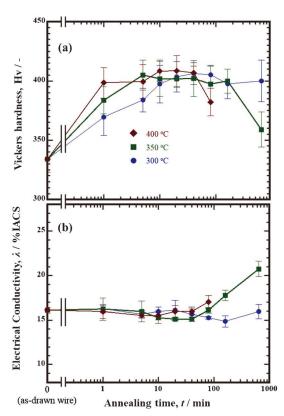


図12 多段階過時効後に真ひずみ ε=6.8まで伸線加工して, 更に300, 350, 400℃で低温焼鈍処理した Cu-4.0 at% Ti 合金線材の低温焼鈍時間に対する(a) ビッカース硬さ と(b) 導電率の変化. (オンラインカラー)

 $(d=0.1 \text{ mm}\phi)$ までダイス引抜伸線加工した線材を300~400℃で低温焼鈍を施した時のビッカース硬さおよび導電率の変化を示す.伸線加工した線材のビッカース硬さは330 HV である(図12(a)).この線材を300~400℃の低温焼鈍に供すると、いずれの温度でも硬さは低温焼鈍にともない増加し、最高点に達した後に低下した.特に、低温焼鈍温度400℃では、20 min という比較的短時間の処理でビッカース硬さが最大75 HV 増加し、その結果、最高硬さは405 HVに達する.ビッカース硬さが400 HV を超える銅合金ではCu-Ni-Al 系などの数例に限られている(22). 一方、導電率は300~400℃での低温焼鈍中では最高硬さに達するまでの時間内ではほとんど一定の値(16%IACS)を維持しており(図12(b))、低温焼鈍は、導電率を維持しつつ強度を向上できることが確認された.

これまで他の銅合金で報告されている低温焼鈍による硬化増分は、せいぜい 40 HV 程度である⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾. しかし、本稿で示す Cu-Ti 合金線材では硬化増分が 75 HV に達しており、比較的大きな増分であることが特徴となる。強加工-低温焼鈍による硬化現象に対しては、幾つかメカニズムが提唱されている。例えば、Cu-Sn-P、Cu-Zn、Cu-Ni 系固溶強化型銅合金において、強加工により導入された高密度の転位周辺のひずみ場に、低温焼鈍によって溶質元素が偏析して、転位の固着を引き起こすこと(所謂、鈴木効果)で強度が向上す

388 最近の研究

るとの報告がある⁽²³⁾⁽²⁴⁾. 現在, 伸線加工度や合金組成が低温時効硬化に与える影響を系統的に評価するとともに, 顕微鏡法および回折法を駆使した微細組織構造解析を進め, 本線材における顕著な低温硬化現象の機構解明を目指している段階である.

5. 最 後 に

本稿では、実用的には敬遠されている過時効条件で処理した Cu-Ti 合金を伸線加工に供することにより、高強度-高導電性線材の作製を進めてきた経緯と主な研究成果を紹介した。多段階による過時効処理により、板状 β-Cu₄Ti と平衡状態まで固溶 Ti 量を低減させた Cu 母相から構成されるラメラ組織を全面に発達させた後に、ダイス引抜による強伸線加工を施すことで、従来のピーク時効-伸線加工材よりも強度と導電性の両方が改善された線材を作製することに成功した。本線材は、高強度型 Cu-Be 合金線材と同等以上の強度-導電性バランスを示し、特に引張強さが 1600 MPa を超える点が大きな特徴となる。さらに、本線材は低温焼鈍硬化によって導電率を維持しながら強度特性を改善できることも見出した。今後は、合金組成や過時効(多段時効)-強加工(伸線加工)-低温焼鈍の各工程における加工熱処理条件を詳細に検証することで、一層の高強度化と高導電率化が期待される.

本技術で採用している多段階過時効-強伸線加工-低温焼鈍のプロセスでは特殊な装置を必要とせず、汎用的な熱処理装置およびダイス引抜伸線加工装置で線材の製造が可能であることも特筆すべき特徴である。我々のグループでは、民間企業との連携により、10 kg を超える Cu-Ti 合金インゴットから長さ数 10 km に及ぶ長尺線材の試作にも成功している。これらの長尺合金線材は、ラボ試作線材と同等の特性を示すことを確認しており、用途に応じた強度-導電性バランスを調整した上でサンプル提供も可能な段階にある。また、本技術は細線材の製造だけでなく、強圧延による薄板材の開発へも展開している(25)。今後、これらの研究成果がもたらす学術的および実用的な展開にも注目していただきたい。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(科研費18H01743および22H01825)、日本伸銅協会助成金、東北大学金属材料研究所共同利用研究の支援の下に行われたものである。研究を進めるにあたりトクセン工業㈱、DOWAメタルテック㈱、SWCC㈱、㈱大阪アサヒメタル工場のご支援をいただいた。本研究にご助言、ご協力を賜った大阪公立大学金野泰幸先生、茨城大学佐藤茂男先生、東北大学金属材料研究所の正橋直哉先生、長迫実博士、青柳英二氏、伊藤俊氏、臼井和也氏、石川光氏、佐藤史弥氏に感謝の意を示したい。

文 献

- (1) 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.
- (2) C. Borchers and R. Kirchheim: Prog. Mater. Sci., 82(2016), 405–444.
- (3) Y. Sakai and H.-J. Schneider–Muntau: Acta Mater., **45**(1997), 1017–1023.
- (4) Y. Z. Tian, S. D. Wu, Z. F. Zhang, R. B. Figueiredo, N. Gao and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011), 4331–4336.
- (5) S. Ikeno, S. Saji and S. Hori: J. Japan Inst. Met., **38**(1974), 446–51.
- (6) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase and T. Takasugi: Metall. Mater. Trans. A, 45(2014), 3401– 3411.
- (7) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi and N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, 49 (2018), 4956–4965.
- (8) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi, S. Z. Han and N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, 50 (2019), 1389–1396.
- (9) M. A. Turchanin, P. G. Agraval and A. R. Abdulov: Powder Me tall. Met. Ceram., 47(2008), 344–60.
- (10) A. Datta and W. A. Soffa: Acta Metall., 24(1976), 987-1001.
- (11) W. A. Soffa and D. E. Laughlin: Acta Metall., **37** (1989), 3019–28.
- (12) W.A. Soffa and D.E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., 49(2004), 347–66.
- (13) S. Semboshi, Y. Kaneno, T. Takasugi and N. Masahashi: Metall. Mater. Trans. A, 51(2020), 3704-3712.
- $(14)\,$ S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase and T. Takasugi: Metall. Mater. Trans. A, $48\,(2017),\,1501\text{--}1511.$
- (15) S. Semboshi, S. Yamauchi and H. Numakura: Mater. Trans., 54(2013), 520–527.
- (16) S. Semboshi, M. Ishikuro, A. Iwase and T. Takasugi: Mater. Trans., 59 (2018), 182–187.
- (17) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma and T. Takasugi: Mater. Charact., 82(2013), 23-31.
- (18) J. M. Vitek and H. Warlimont: Metall. Trans. A, 10A (1979), 1889–1892.
- (19) I. Markovic, S. Ivanov, U. Stamenkovic, R. Todorovic and A. Kostov: J. Alloys Compds., 768 (2018), 944–952.
- (20) H. Wei, Y. Chen, Z. Li, Q. Shan, W. Yu and D. Tang: Mater. Sci. Eng. A, **826**(2021), 142023.
- (21) T. Oka, Y. Kaneno, S. Semboshi, R. Nakamura and T. Takasugi: Mater. Sci. Eng. A, **620** (2015), 411–419.
- (22) I. Markovic, S. Nestorovic, B. Markoli, M. Premovic and S. Mladenovic: J. Alloys Compds., **658** (2016), 414–421.
- (23) 千星 聡, 佐藤成男, 笠谷周平, 兵藤 宏: 銅と銅合金, **63** (2024), 42-47.
- (24) H. Saka: J. Mater. Sci., **51**(2016), 405–424.
- (25) S. Semboshi, Y. Takito, Y. Kaneno, S. Sato and H. Hyodo: Mater. Trans., 65 (2024), 262–267.



千星 聡

2001年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了 2003年 大阪府立大学工学研究科 助手-助教 2009年 東北大学金属材料研究所 講師-准教授 2023年 現職

専門分野:金属組織制御,組織構造解析

◎主にアルミニウム,銅,チタン,ニッケルなどの非 鉄金属を対象に合金設計および組織制御に関する研 究に従事.学術的な深掘りと,産業応用への展開の 両面を意識して活動中.
