Cu-Zr および Cu-Zr-Si 合金の時効硬化

董 志 力* 関 谷 篤**
藤 谷 渉*** 堀 茂 徳***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 7 (1989), pp. 672-677

Age Hardening of Cu-Zr and Cu-Zr-Si Alloys

Dong Zhilli*, Atsushi Sekiya**,
Wataru Fujitani*** and Shigenori Hori***

Cu-Zr aged alloys are very interesting as high strength and high electrical conductivity alloys. The precipitation and electrical conductivity change during aging of Cu-Zr binary and Cu-Zr-Si ternary alloys were investigated by means of hardness and electrical resistance measurements and structure observations.

Decomposition of the Cu-Zr super-saturated solid solution during aging occurs by forming a plate-like stable phase with cubic crystal structure. The plate-like precipitates are preferentially precipitate in the grain boundary and so the precipitate free zones about 1 μm in width are formed.

The addition of 0.1~0.3 mass%Si eliminated the precipitate free zone near the grain boundary and the Cu-Zr-Si ternary fine precipitate within a grain are coarsened slowly during high temperature holding. Thus, the addition of Si to the Cu-Zr binary alloy contributes simultaneously to the retardation of decreasing hardness at high temperature and the improvement of heat resistance.

(Received February 8, 1989)

Keywords: copper-zirconium alloy, copper-zirconium-silicon alloy, age hardening, high strength and high electrical conductivity alloy, precipitation, electrical conductivity

I. 緒 言

半導体素子の高度集積化，小型化にともない高強度，高導電性の銅合金材料が求められている．析出硬化型 Cu-Zr 系合金は耐熱性にすぐれ，しかも導電性も高いので強い関心を集めている⁽¹⁾⁽²⁾．

Cu-Zr 2 元合金の時効硬化については，これまでにいくつかの研究がなされている⁽¹⁾⁽³⁾⁻⁽⁵⁾．それらによれば，Cu-Zr 2 元合金で析出粒子を微細に均一に分散させることは容易でなく，しかもその析出粒子は高温になると著しく粗大化しやすいとされている．そこで本系合金の強度を高めるために，第三元素を添加して析出組織を制御するための研究が行なわれた⁽⁴⁾⁽⁶⁾．クロム，チタン，コバルト，けい素，ひ素などは過飽和固溶体の強加工後の高温強度に対して有効な添加元素として指摘されている．一般に第三元素を添加すると合金の導電率を低下させる．銅中に固溶しても導電率を下げることの少ない元素はあるが，析出処理によって強度と導電率を改善する合金系のなかでクロム，け

い素，コバルト，ひ素は少量添加して時効を行なえば導電率をわずかに低下させないといわれている．また，高温における酸化抵抗からみてチタン，けい素添加の有効さが検証された⁽⁶⁾⁽⁷⁾．これらの結果より，Cu-Zr 合金の強度，導電性および耐熱性についてみると，けい素の添加が有効であると期待される．しかしながら，Cu-Zr 合金に少量のけい素を添加することによる高温機械的性質の改善についての研究は少なく，不明な点が多い．

本報では時効性銅合金として注目されているにもかかわらず，析出硬化の詳細が明らかでない Cu-Zr 2 元合金の溶体化処理後の析出，それにともなう導電率の変化を調べるとともに，Cu-Zr 2 元合金に少量のけい素を添加したときの析出硬化，ならびに高温強度に対する効果について研究したので報告する．

II. 試料および実験方法

試料には純度99.96%の電気銅，99.7%のスポンジジルコニウムおよび99.999%のけい素を用い，黒鉛ルツボにて

* 大阪大学工学部研究生，現在：清華大学大学院生 (Japanese Government Scholarship Student, Osaka University. Present address: Graduate Student, Qinghua University, Beijing)

** 大阪大学工学部学生 (Undergraduate Student, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学工学部材料物性工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

高周波真空溶解炉で溶解後、そのままの真空下で金型に casting し、 $40 \times 40 \times 120 \text{ mm}^3$ の鋳塊を得た。銅へのジルコニウムの最大固溶度は共晶温度において $0.15 \text{ mass}\%$ とされており⁽¹⁾、本研究で目標とする合金組成として、Cu-Zr 2 元合金については $0.15 \text{ mass}\%$ Zr の範囲内である 3 種の合金、および最大固溶限以上のジルコニウムを含有する組成で、凝固時に平衡晶出相を含むことになる約 $1.15 \text{ mass}\%$ Zr 合金を選んだ。後者の合金においては晶出相を含んでも、機械的性質にほとんど悪影響をおよぼすことがないといわれており⁽⁵⁾、しかも晶出相として第 2 相が分散しているとき、溶体化処理時に地質結晶粒の成長がそれらの分散によって抑制されると期待される。

鋳塊の溶製時に合金中へ不純物が混入し易いので、そのおそれを少なくするため銅、ジルコニウム、けい素を所定量計算して同時に配合して真空溶解した。このような溶製法で得た鋳塊の分析結果は Table 1 のとおりで、ほぼ目標組成に合致したものとなった。この他、ビスマス、鉛、亜鉛、ひ素、アンチモン、セレンおよびテルルについても分析したが、いずれも 1 ppm 以下であった。

これらの各鋳塊を面削して 1123 K で 2.7 ks の均質化加熱を行い、 60% 熱間圧延後さらに 90% 冷間圧延して 1 mm 厚の板とした。この板を 1223 K 、 3.6 ks 溶体化処理して氷水中に素早く焼入れた。溶体化処理に際して試料を石英管内で 0.133 Pa に真空封入して行った。時効処理は同様な真空中で $473 \sim 973 \text{ K}$ 間の各温度で 3.6 ks の等時時効とした。また一部の試料について $773 \sim 973 \text{ K}$ で等温時効をも行った。時効処理した試料は表面をエメリー紙で約 0.1 mm 研磨してから電解研磨を行った。その後の微小硬度測定は荷重 1.96 N (0.2 kgf) を用い 10 ケの測定の平均値を求めた。電気抵抗は 293 K の水中で四端子法で測定した。測定中の水の温度は $\pm 0.1 \text{ K}$ 以内に保たれた。電顕観察は各試料の表面から約 0.2 mm の位置から採取したものについて行った。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass ppm).

Specimen	A	B	C	D	E	F	G	H
Zr	400	1000	1400	11500	1000	900	900	11900
Si	—	—	—	—	1000	2100	2800	3200
Fe	3	27	14	41	52	47	68	8
Ag	9	10	12	33	9	8	9	33
Ni	2	1	<1	1	1	1	3	1

III. 実験結果

溶体化処理した試料の光顕組織は Fig. 1 に例示するとおりである。Fig. 1 (a) にみられるように、 $0.10 \text{ mass}\%$ Zr を含む合金 B で、状態図から予想されるとおり单相を示

Fig. 1 Optical micrographs of solution-treated alloys (a) Cu-0.10%Zr and (b) Cu-1.15%Zr.

す。電顕観察によっても何らの第 2 相の存在も検知されなかった。溶体化温度が 1223 K と高いので結晶粒は粗大化しており、平均結晶粒径は約 $430 \mu\text{m}$ であった。同じく溶体化処理で单相となった合金 A および C では結晶粒径がそれぞれ 500 および $370 \mu\text{m}$ であった。このように固溶範囲内でジルコニウム量を増しても結晶粒径はあまり小さくならなかったが、 $1.15 \text{ mass}\%$ Zr の合金 D では、Fig. 1 (b) にみるように、凝固時に晶出した平衡相 Cu_5Zr ⁽⁶⁾ が、その後の強加工とそれに続く溶体化温度での加熱によって分散され小さい塊状になって分散しており、地質相の結晶粒径は Fig. 1 (a) よりも著しく細かい $20 \mu\text{m}$ 以下となっている。

Cu-Zr 2 元合金について各温度で 3.6 ks の等時焼鈍をしたときの硬度変化は Fig. 2 に示す。溶体化処理状態では、ジルコニウム含有量の異なる合金 A, B および C で硬度に大きな差異がなく、ジルコニウムによる銅の固溶硬化は小さいと見られる。これらに対して合金 D では单相合金におけるよりも $\text{HV} = 15$ 程度増大している。これは晶出第 2 相が存在することによる粒子分散硬化と地質結晶粒が微細化されていることの双方に起因していると考えられる。Fig. 2 をみると、いずれの合金においても 673 K あたりからゆるやかに時効硬化が現われている。これは Cu_5Zr 粒子の析出硬化によると考えられるが、この硬化はある時効

Fig. 2 Age hardening curves of alloys A, B, C and D aged for 3.6 ks .

温度からさらに温度が高くなると反対に低下する傾向を示している。Saarivirta⁽¹⁾によれば、銅へのジルコニウムの固溶限は高温になると著しく拡大される。また、高温時効では析出粒子の粗大化も進展すると考えられる。それゆえ、時効温度が高くなり固溶限が拡大すると析出物の体積率が減少すること、および析出粒子が粗大化して析出粒子間隔が増大する。したがって高温時効により急激な強度低下がもたらされると考えられる。

Fig. 2 においてみられる時効による硬度の最大値を添加ジルコニウム量に対して示すと Fig. 3 となる。図中には合金の析出硬化量、すなわち時効による硬度の最大値と溶体化試料の硬度値との差 ΔHV も記している。 ΔHV はジルコニウム添加量が増すとともにジルコニウム量に対してほぼ直線的に増大していく。これは析出粒子の体積率が增大することと対応していると考えられる。ジルコニウム添加量をさらに大きく増していき晶出相が現われるようになると ΔHV の増大はみられなく、合金 D の ΔHV は合金 C における値とほとんど変っていない。一方、最大硬度値はジルコニウム添加量が増すとともに増大していくが、1.15 mass% Zr の合金 D では合金 C よりも高くなっている。これは前にも述べたように、合金 D 中に分散してい

Fig. 3 Effect of Zr content on peak hardness and amount of age hardening.

る多数の晶出粒子が複合硬化に寄与していることと、これらの晶出分散相による地質結晶粒の粗大化が抑制されている結果であると考えられる。

Fig. 4 に示すように、ジルコニウム含有量の低い合金 A では、溶体化処理状態で導電率 89% IACS でこれを加熱するとわずかに増大していき、析出反応の進展が著しい 800 K あたりで急激に増大して 95% IACS に達している。さらに加熱温度が高くなると導電率が却って低下するのは、銅へのジルコニウムの固溶量の増大すること起因している。ジルコニウム含有量がより高い合金 C についてみると、導電率が上昇しはじめる時効温度がやや低い温度の側に移っているようにみえる。これは過飽和度が大きくなって析出のための化学的駆動力が増していることによると思われる。

合金 B を 623 K 以下で時効しても本実験の範囲内で析出物がみられなかった。Fig. 5 (a) は 773 K, 3.6 ks 時効した

Fig. 4 Changes of electrical conductivity as a function of aging temperature for alloys A, C and D aged for 3.6 ks.

Fig. 5 Electron micrographs of (a) alloy C aged for 3.6 ks at 773 K, (b) alloy D aged for 14.4 ks.

もので電子回折の結果平衡相 Cu_5Zr 粒子⁽⁸⁾と認められた。結晶粒界の両側で析出物の認められない領域もみられ、この無析出帯の幅は $1.0\sim 1.2\ \mu\text{m}$ とかなり広い。合金 D でも Fig. 5(b) のように、(a) と類似した板状析出物がみられる。合金 D でも無析出帯が認められた。Fig. 5(c) でみられるように、結晶粒内でみられるこれらの板状析出物は母相の (111) 面に存在することが確かめられた。鈴木ら⁽⁵⁾も地質相に対して同様の方位関係のあることを報告している。時効温度が $973\ \text{K}$ では銅中へのジルコニウムの固溶限が増しているのに、析出物の容積率は減少すると考えられるが、Fig. 5(c) にみるように、析出物は著しく粗大となり、かつ析出物間の間隔もかなり大きくなっており、この状態では析出硬化がほとんど期待されない。合金 B について等温導電率変化を測定した結果を Fig. 6 に例示するが、 $973\ \text{K}$, $3.6\ \text{ks}$ で地質相はほぼ平衡ジルコニウム濃度に達するとみられる。 $773\ \text{K}$ になると析出の進展はおそくなる。しかし析出物の大きさはかなり大きく数十 μm に達していた。導電率が平衡になったときの値は、当然のことながら時効温度が低いと高くなる。

以上でみられたように、本 2 元合金においては板状析出物の分散が粗で高温になると凝集が一層著しくなり、所望する析出硬化を期待するのは困難であり、そこで Cu-Zr 合金にけい素を少量添加することを試みた。Fig. 7 はけい素添加試料を溶体化処理した光顕組織で、けい素を添加すると結晶粒径が細かくなっている。また光顕写真ではもとより電顕でも何らの第 2 相もみられなかったので添加けい素は固溶しているとみなされた。いま溶体化処理状態における結晶粒径を添加けい素量に対して示すと Fig. 8 となる。けい素を添加すると溶体化処理状態での結晶粒が微細化されることは、その後の時効による機械的性質の改善に望ましい効果をもたらすと期待される。図中には比較

Fig. 6 Changes of electrical conductivity as a function of aging time for alloy B aged at 773, 873 and 973 K.

Fig. 7 Optical micrograph of alloy G in solution-treated state.

Fig. 8 Effect of Si content on grain size of solution-treated Cu-0.10Zr-Si alloys.

のために $1.15\ \text{mass\% Zr}$ の合金 D についての結晶粒径をも示してある。晶出相の分散していることによる結晶粒粗大化抑制の効果は、Cu-0.1%Zr にけい素 0.3% 添加によるそれをはるかに凌駕している。

溶体化処理温度で単相状態となる 2 元合金および分散する晶出相を含んでいる合金に、それぞれ少量のけい素を添加した合金 B と G、および合金 D と I について時効硬化を示すと Fig. 9(a)(b) となる。Fig. 9(a) および (b) ともにみられるように、溶体化処理状態ではけい素を添加した方がともにわずかに硬度が高い。 $3.6\ \text{ks}$ の等時時効では、 $673\ \text{K}$ あたりから時効硬化がみられ、最大硬度値に達して $800\ \text{K}$ では過時効になっている。さらに時効温度が高くなると、けい素を添加した合金も添加しない合金もともに硬度の低下が進むけれども、けい素を添加した 3 元合金の硬度低下の方が少なく、けい素を添加すると高温における硬度の安定性を改善することがわかった。これらの高温時効した合金の組織観察を行ったところ、Fig. 10 に例示したように板状析出物に加えて微細な析出物の分散していることが知られた。大きな板状析出物は電子回折図形から Cu_5Zr 相⁽⁸⁾と同一構造をとることが認められた。3 元化合物と思われる微細析出物の構造は明らかでない。

Fig. 9 Age hardening curves of (a) Cu-Zr binary and (b) Cu-Zr-Si ternary alloys aged for 3.6 ks.

Fig. 10 Electron micrograph of alloy H aged for 3.6 ks at 873 K showing bimodal structure consist of large plate like and small particles.

IV. 結果の考察

銅に少量のジルコニウムを添加して 1223 K で溶体化処理し組織観察した結果によれば、ジルコニウムの含有量が増すと銅の結晶粒径はわずかに小さくなる。ジルコニウムの固溶による硬度の増大は少ない。一方、溶体化処理状態における導電率をみると Fig. 11 に示すように、銅の導電率は固溶ジルコニウム量の増加とともに急速に低下していく。図中には Saarivirta⁽¹⁾による同様の結果をも示している。彼のデータではジルコニウムによる銅の導電率の低下は一層著しく現われている。Saarivirta の用いた銅およびジルコニウムの純度は極めて高いとされているが、試料の溶製は大気中溶解によってなされている⁽¹⁾。しかも溶製さ

Fig. 11 Effect of solute Zr concentration on electrical conductivity in solution-treated state.

れた試料についての分析結果が示されていない。他方、本研究試料中の主な不純物元素は Table 1 にみるとおりで、含有している銀およびニッケルは銅の導電率にほとんど影響を与えないと考えられる⁽⁹⁾。不純物としての鉄は 30 ppm 以下で、これによる導電率の低下は 0.03% 以下と考えられる⁽⁹⁾。これら 3 元素を除く他の 7 種の元素についての分析結果はいずれの元素も 1 ppm 以下であった。それ故 Saarivirta の試料には銅の導電率に影響を与える不純物元素を含んでいたおそれを否定できない。ここでジルコニウム固溶による銅の導電率の低下はおおよそ $0.00637 \mu\Omega\text{m}/0.1 \text{ at}\% \text{Zr}$ の程度であるとみられる。

Cu-Zr 過飽和固溶体の時効による析出は Cu_5Zr と認められ、円板状を呈し母相の (111) 面に存在した。この析出物は結晶粒内ではほぼ一様に分布しているとみられたが、結晶粒界の近傍では析出物のみられない、いわゆる無析出物帯が観察された。ジルコニウム含有量の多い合金 D においても無析出物帯が認められた。また Fig. 5 でわかるように、結晶粒界には優先析出物が連なっているのがみられること、および時効時間を長くしても無析出物帯の幅はほとんど変わらなかったのも、本系合金における無析出物帯は溶質濃度の枯渇にもとづき形成されたと考えられる⁽¹⁰⁾。

Cu-Zr 2 元合金に 0.3% までのけい素添加して時効硬化を調べたところ、けい素の添加は時効による硬化量をやや高くした。添加けい素量が同じときはジルコニウム含有量の高い方が時効硬化量が高い。けい素添加による硬度への特徴ある効果は、時効硬化量のちがいのほかに、高温時効でみられる過時効軟化の程度が小さくなることである。けい素を添加すると Cu_5Zr のほかに Cu-Zr-Si 化合物と思われる細かい 3 元析出物が現われ bimodal 組織となる。ジルコニウム含有量が同じ 2 元合金にけい素を添加すると板状析出物が少なくなることがみられるので、3 元合金で現われる微細な析出物にはけい素とともにジルコニウムを

含んでいると考えられた。このなかで三元化合物の大きさは微細であり高温における相安定性が高いのであろう。事実、大きな円板状析出物の直径および三元合金にみられる微細析出物の粒子サイズを測定し時効時間に対して示すと Fig. 12 となった。図において二元合金中および三元合金における円板状析出物の時効時間による変化の傾向は類似しており、ともに直線の傾きもほぼ等しい。板状析出物の大きさの時効による変化は厚さでなく円板状の直径を測定しているので、厳密な対比はできないが、三元合金でみられた新たな析出物の大きさの方が著しく小さく、しかも時効時間による直線の傾きもやや低くなっている。時効による導電率の変化を測定した結果から考えて、合金 H では 873 K, 3.6 ks において過飽和度がほとんどなくなっていたから、これらの三元析出物はオストワルド成長の段階にあると考えられる。

Fig. 12 Relation between size of precipitates and aging time for binary alloys (B, D) and ternary alloy (H) at 873 and 973 K.

V. 結 言

Cu-Zr 過飽和固溶体からの析出および、これに少量のけい素を添加した Cu-Zr-Si 三元合金について析出硬化を調べた。組織観察、導電率測定を行った結果、つぎのことが知られた。

(1) 固溶ジルコニウムによる銅の結晶粒度および硬化への影響は小さい。ジルコニウム添加量を増して平衡晶出相を細かく分散させると、溶体化処理中の結晶粒の成長が抑制される。導電率は固溶ジルコニウム量により低下し、その値は $0.00637 \mu\Omega\text{m}/0.1 \text{ at}\% \text{Zr}$ である。

(2) Cu-Zr 二元合金の時効硬化は円板状平衡相の析出によりもたらされる。時効硬化量は過飽和ジルコニウム量を増すと大きくなった。結晶粒界上に優先析出し、無析出帯が現われる。無析出帯の幅は時効時間を表してもほとんど変らなかった。

(3) Cu-Zr 合金に少量のけい素を添加すると溶体化処理後の結晶粒度は細かくなった。時効硬化は二元板状析出物に加えて、新たな Cu-Zr-Si 三元析出物の析出によりもたらされ、この三元析出物は微細に分散し高温下においても凝集し難く、合金の過時効軟化が小さい。

文 献

- (1) M. J. Saarivirta: Trans. AIME., 218(1960), 431.
- (2) 小林正男, 岩村卓郎, 泉田益弘: 伸銅技術研究会誌, 27(1988), 45.
- (3) 丸田隆美: 日本金属学会誌, 25(1961), 531.
- (4) 太郎良績, 丸田隆美: 日本金属学会誌, 25(1961), 615.
- (5) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 川勝一郎: 日本金属学会誌, 33(1969), 628.
- (6) 鈴木 寿, 川勝一郎, 北野 均, 村瀬昭次: 日本金属学会誌, 31(1967), 14.
- (7) 鈴木 寿, 川勝一郎, 北野 均: 日本金属学会誌, 31(1967), 342.
- (8) E. Kneller, Y. Khan and U. Corres: Z. Metallkde., 77(1986), 43.
- (9) J. Smart, Jr and A. A. Smith: Trans. AIME., 147(1942), 48; 152(1943), 103.
- (10) 堀 茂徳, 佐治重興: 日本金属学会会報, 20(1981), 863.