抽出残渣分析技術および耐軟化特性に優れた Cu-Fe-P 系合金の開発

有 賀 康 博¹⁾ 梶 原 桂²⁾
原 直 広^{**} 三 輪 洋 介³⁾

1. は じ め に

Cu-Fe-P 系合金は析出硬化型合金で、IC リードフレームなどの高強度電子部品として広く使用されている。近年、リードフレームの小型化、薄型化、多ピン化に伴い、銅合金が有する良好な電気伝導性と機械的特性、特に強度や耐軟化特性を更に向上させることが要求されている。

本合金の軟化挙動に及ぼす分散粒子の影響については、従来から多くの研究が行われている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。直径約 1 μm 以上の粗大粒子は再結晶の主要な核形成サイトとなり、粒子のサイズが大きいほど再結晶核は形成しやすい⁽⁴⁾。一方で数 10 nm 以下の微細な粒子が密に分散するほど、ピン止め力による粒界移動の拘束力が大きくなり、再結晶を抑制する。したがって、数 nm レベルから数 μm レベルまで分布する分散粒子のサイズと量を定量的に評価し、分散状態が及ぼす影響について調査を行うことが重要である。

しかしながら、固容量や分散粒子量を直接的に評価する手法がなかったため、従来の研究では、粒子サイズや体積率の測定が、SEM や TEM を用いた微小領域での評価手法に依存し、観察視野が限定されるために統計信頼性がなく、定量的議論ができていなかった。

そこで著者らは、まず溶液中で銅マトリックスおよび固溶元素のアンミン錯体を形成させることに着目し、分散粒子形態のみを抽出して定量分析を行う抽出残渣分析法を新しく開発した。今回、この分析方法を用いて、Cu-Fe-P 系合金中の粗大粒子および微細粒子の量の割合を定量的に評価し、そ

れぞれの量が軟化特性に及ぼす影響を調査した。そして、特に微細粒子量増加によって耐軟化特性が著しく向上する知見を当社製品に適用し、耐軟化特性に優れた KLF194 を開発した。

2. 抽出残渣分析法の開発

従来から、金属材料の諸特性に大きな影響を及ぼす析出物の量や形態を調べるために、化学的手法による分離定量方法が種々検討されてきた。その結果、鉄鋼材料では非水系溶媒を用いた電解抽出法、アルミニウムでは熱フェノール抽出法などが開発され、材料開発に大きく寄与しているが、銅合金については析出物の分離分析に関する研究はほとんど行われていない。

そこで我々は、溶液中で銅マトリックスおよび固溶元素のアンミン錯体を形成させることに着目し、アミノ基(NH_2 基)を含む化合物またはアンモニウム塩を非水系溶媒に溶解し、これを電解液とした電解抽出法を用いれば、銅マトリックスおよび固溶元素のみ溶解し、合金中の分散粒子を溶失せずに抽出できることを見出した。これより、分散粒子量の測定は、酢酸アンモニウム-メタノール溶液を用いて銅マトリックスおよび固溶元素を溶解させた後、メンブランフィルター(ポアサイズ 1 μm , 0.1 μm)を用いて反応液を吸引ろ過し、残渣を抽出してから ICP 発光分光分析法にて定量分析を行った。

3. サイズごとの分散粒子量および固容量の評価

表 1 に示す化学成分の C194 合金を、1273 K, 1 h の溶体

表 1 C194試料の化学成分(mass%)

Fe	P	Zn	Cu
2.22	0.033	0.14	Rem.

* 株式会社神戸製鋼所
材料研究所：1)研究員 2)主任研究員
長府製造所：3)主任部員

** 株式会社コベルコ科研環境化学事業部主幹
Development of Extracted Residue Analysis Method and Cu-Fe-P Alloy with Excellent Softening Resistance; Yasuhiro Aruga*, Katsura Kajihara*, Naohiro Hara**, Yosuke Miwa* (*Kobe Steel Ltd. **Kobelco Research Institute, Inc.)
2005年10月24日受理

化処理後、表2に示す3通りの時効処理を行い、0.20 mm まで冷延を行った。本試料を用いて、開発した抽出残渣分析法による分析を行った。ポアサイズ0.1 μm のフィルターによって抽出した残渣のSEM像を図1に示す。残渣として得られた粒子は、Fe、またはFeとPの化合物であり、冷延板に存在している分散粒子を溶失させることなく抽出している。

各試料の抽出残渣に含まれるFeとP量の分析結果を表3に示す。Fe量はいずれの試料も約1.5 mass%であり、総添加量の約70%を占めている。一方でP量は、試料1と2が総添加量と同値の0.033 mass%であるのに対し、試料3は0.026 mass%である。したがって、試料1, 2に含まれるPは全てFeとPの化合物として存在し、試料3では0.007 mass%のPが固溶している。

次に、各試料における粒子サイズごとのFe量の割合を図2に示す。各試料ともに0.1 μm 未満の微細粒子量(以降 Fe_f と呼ぶ)、固溶量(以降 Fe_s と呼ぶ)の和が約0.7 mass%で、総添加量の約30%である。本分析法では Fe_f と Fe_s を分離することはできないが、各試料の導電率の違いは固溶量の違いによるものと仮定し、各元素の電気抵抗に及ぼす寄与度⁽⁶⁾から換算して、各試料における粒子サイズごとのFe量の割合を評価した⁽⁷⁾。1 μm 以上の粗大粒子量(以降 Fe_c と呼ぶ)は、試料1よりも試料2が0.22 mass%多いが、 Fe_f と Fe_s は同等である。また、試料2の Fe_f は試料3よりも0.38

mass%多い。

4. 軟化特性に及ぼす粗大および微細粒子量の影響

各試料の軟化特性を図3に示す。他試料よりも粗大粒子量が少なく、微細粒子量が多い試料1が最も軟化しにくい。微細粒子量が少ない試料3が最も低温で軟化している。

前記のように、試料3は他試料よりも固溶Fe量が0.38 mass%多く、Pが0.007 mass%固溶している。つまり、これら固溶量の増加分による軟化の抑制効果が試料3のみに作用している。鈴木ら⁽⁸⁾によれば、Pが0.007 mass%固溶することで、純銅の半軟化温度(T_H : 冷間加工による硬化量が1/2に減少する焼鈍温度)が90 K上昇する。これに従えば、固溶P量の影響を除いた場合の軟化曲線は、図3中の試料3#と予測される。つまり、試料3は固溶Pによる軟化の抑制を除くと、700 K以下で大きく軟化すると考えられる。

試料1と2の差異は、試料2の粗大粒子量 Fe_c が試料1に比べて0.22 mass%多いことである。両試料における粗大粒子の平均サイズは同等であり、粗大粒子量の増加はほぼ数密度の増加とみなすことができる。これら粗大粒子は、再結晶の核生成サイトになって軟化を促進することが知られている⁽⁴⁾。したがって、両試料の粗大粒子量の差から、試料2は試料1よりも再結晶核の形成頻度が約1.25倍高いと推定

表2 各試料の時効処理条件.

試料1	773 K, 4 h
試料2	1073 K, 2 h + 773 K, 4 h
試料3	1073 K, 2 h

図1 開発分析法にて抽出した粒子のSEM像.

表3 抽出残渣に含まれるFeおよびP量.

	Fe	P
試料1	1.54	0.033
試料2	1.51	0.033
試料3	1.48	0.026

図2 各試料における粒子サイズごとのFe量の割合 (Fe_c : 1 μm 以上の粒子, Fe_m : 0.1 μm 以上1 μm 未満の粒子, Fe_f : 0.1 μm 未満の粒子, Fe_s : 固溶体).

図3 各試料の軟化特性.

され、その影響で T_H が約 50 K 低下していると解釈される。

一方で、試料 2 と 3 では、試料 2 の方が微細粒子量 Fe_f が 0.38 mass% 多い。微細粒子量の少ない試料 3 は、固溶量の影響を除くと、試料 2 よりも T_H が約 150 K 低い。両試料における微細粒子の平均サイズは同等である。すなわち、わずかな微細粒子量の増加が、転位や粒界移動の拘束力を著しく増加させ、回復・再結晶を抑制していると考えられる。

析出物による転位および粒界移動の拘束力 F は、次式に示す Zener drag の式で記述されている⁽⁹⁾。

$$F = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (1)$$

r と f はそれぞれ粒子の平均半径と体積率、 γ は粒界エネルギーである。試料 2 と 3 の r は同等で、 γ も等しいとみなせる。したがって、試料 2 における拘束力と、試料 3 の拘束力の差は、両試料の微細粒子の体積率の差で決まる。

ここで、各試料における微細粒子の体積率を定量化するため、市販の Cu 基合金の熱力学データベースを用いて、CALPHAD 法による状態図計算を行った⁽¹⁰⁾。それによれば、本試料の組成では、773 K の平衡状態で 0.06 mass% の Fe が固溶する。試料 2 で行った 773 K で 4 時間の時効によって平衡状態に達していると仮定すれば、試料 2 の固溶量 Fe_s が 0.06 mass%、微細粒子量 Fe_f が 0.65 mass% となる。試料 3 の Fe_f は試料 2 よりも 0.38 mass% 少ないため、0.27 mass% となる。したがって、試料 2 における拘束力は、試料 3 における拘束力よりも約 2.4 倍大きく、転位や粒界の移動を抑制して、 T_H を約 150 K 上昇させていると推察される。

5. 耐軟化特性に優れた KLF194 の開発

以上より、微細粒子量増加によって耐軟化特性が著しく向上することを見出し、この材料設計指針を当社リードフレーム用銅合金 KLF194 に適用した。開発材の機械的性質および導電率を表 4 に、軟化特性を図 4 に示す。開発材は、773 K で加熱しても 150 以上の HV 値を維持しており、従来材に比べて軟化温度が約 50 K 高い。分散粒子の精密な制御によって、耐軟化特性に優れた KLF194 を開発した。

表 4 KLF194 開発材の機械的特性と導電率。

引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	ビッカース 硬さ(HV)	導電率 (%IACS)
573	549	5	169	70

図 4 KLF194 開発材の軟化特性。

6. 特 許

抽出残渣分析法および材料特許を出願しており、特開 2004-4009 など 6 件が公開、うち 1 件が登録となっている。

文 献

- (1) 美馬源次郎, 堀 茂徳, 佐治重興, 富永幸克: 日本金属学会誌, **33**(1969), 521.
- (2) 堀 茂徳, 佐治重興: 伸銅技術研究会誌, **11**(1972), 166.
- (3) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 村上 雄, 手塚裕康, 永田 信: 伸銅技術研究会誌, **17**(1978), 82.
- (4) 大迫敏行, 横沢公一, 風間敬三, 鈴木 寿: 伸銅技術研究会誌, **28**(1989), 133.
- (5) 北 和久, 小林一徳, 門前亮一: 材料, **49**(2000), 482.
- (6) J. O. Linde: Ann. d. Phys., **15**(1932), 219.
- (7) 有賀康博, 梶原 桂, 原 直広: 銅と銅合金, **43**(2004), 74
- (8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 前田貴雄: 日本金属学会誌, **47**(1983), 794.
- (9) C. S. Smith: Trans. Metall. Soc. AIME, **175**(1948), 15.
- (10) 石田清仁: 第43回銅および銅合金技術研究会講演大会講演概要集, (2003), 1.