

(報告書様式)

2022年 3月 24日

金沢大学先端科学・イノベーション推進機構協力会 御中

第6回 若手研究者奨励賞 研究実施報告書

所 属 理工研究域機械工学系
職 名 助教

ふりがな こが のりみつ
氏 名 古賀 紀光

研究実施報告書

(1) 研究テーマ名

Cu 積層材の導電率の劣化を抑制した高強度化法の開発

(2) 研究の目的および要旨

Cu 積層材を用いて 1.加工熱処理による強度と導電率変化の測定、2.金属組織の観察による高導電率発現要因の解明を行う。

(3)採択されてからの研究の進捗状況

繰り返し重ね合わせ接合(ARB)加工によって作製した純 Cu、純 Fe の 50 積層材を供試材として用いた。本試料を 80%冷間圧延後に 650°Cから 850°Cの種々の温度で大気中または真空中で焼鈍処理を行った。なお、Cu-Fe 平衡状態図から 850 度以下では Fe の相変態が生じていないと推定される。冷却後の試料について四端子法を用いて比抵抗値の測定を行った。各層の硬さはナノインデンテーション試験機を用いて測定した。荷重は 300 μ N とし、圧痕は各層の層厚以下であった。比抵抗値は測定温度によってその値が大きくなり変化してしまうため、温度測定を行いながらそれぞれ室温(20°C)で測定した。組織観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。観察試料表面はエメリーペーパーによる機械研磨後、ダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げを施し、コロイダルシリカ懸濁液にアンモニア水と過酸化水素水を加えた化学研磨により最終仕上げを施した。電子線後方散乱回折法を用いて結晶方位解析を行い、結晶粒を可視化した。

(4) 研究の成果

圧延前後の組織を比較したところ両層が初期層厚と圧延率から予想される層厚を有しており、両層が協調的に変形していることがわかった。また、各層は圧延後も層状組織を維持していた。80%圧延後の Cu 層内が粗大な変形組織を形成していたのに対して、Fe 層内には微細粒が形成しており、圧延中に動的再結晶により結晶粒が微細化したことが示唆される。しかし、Fe 単相材において 80%程度の圧延率で微細粒が形成するとの報告はなく、積層材においては動的再結晶が生じやすい可能性がある。単相材では圧延に伴い結晶粒は圧延方向に伸長し、その幅はおよそ 20 μ m であることが報告されている^[1]。一方で、積層材では 80%圧延段階でその層厚が 2 μ m であり、単相材の結晶粒の幅と比較して著しく小さい。動的再結晶は圧延により発達するせん断帯やマイクロバンド、大角粒界などの変形組織を核生成サイトとすると言われており^[2]、よって、積層材においては隣接層による拘束によってこれらの変形組織の発達が単相材と異なっている可能性がある。圧延前後で導電率がほとんど変化せず、硬さが増加したことから、圧延加工が積層材の強度増加において有効であることがわかった。これは、本積層材が製造ラインにおいて最も適用が容易な圧延加工で導電率を維持しながら高強度化が可能であることを意味し、産業応用の観点からも有益な結果である。

圧延後の焼鈍による積層構造の変化を観察したところ、いずれの条件においても積層構造が維持されており、各層の層厚や体積率もほぼ焼鈍前と同程度であった。導電率を測定したところ大気中 650°C-3min 焼鈍材では各層の体積率から推定される導電率(約 60%IACS)を示した。しかし、焼鈍温度が増加することで導電率は低下し、最終的に大気中 850°C-3min 焼鈍材では導電率は 10%IACS 程度まで劣化した。大気中 650°C焼鈍材においても焼鈍時間の増加に伴い導電率が連続的に減少したこ

とから、焼鈍に伴う導電率の低下は Fe の Cu 層中への固溶が原因と考えられる。Cu と Fe の相互拡散係数とパイプ拡散を仮定して、Fe の拡散距離を計算したところ、850°C-3min は既にその距離が層厚を越えており、Fe が十分に Cu 層内部まで拡散可能であることが示唆された。650°Cの焼鈍に伴う導電率の低下も同様の Fe の拡散距離の計算からおおよそ妥当であることもわかった。つまり、積層材では Fe の拡散距離からおおよそ導電率劣化の抑制できる温度と時間を推定可能であることがわかった。一方で、焼鈍を真空中で実施すると焼鈍温度、時間に対する導電率の傾向は大気中と同様であったが、その絶対値はいずれも 5~10%程度低下していた。真空中では酸化膜が表面につくことが避けられるため導電率が増加することが期待されたが、むしろ低下した結果は興味深い。Fe 層中には微量の炭素などの合金元素が存在しており、大気中焼鈍ではこれらが酸素と結びつき表面から脱落するのに対して、真空中ではそのような反応が抑えられた可能性がある。炭素は Fe の導電率を低下させるため、大気中焼鈍では炭素量の低下によって Fe 層の導電率が僅かに向上するために、真空中焼鈍と比較して導電率が高かったと思われる。詳細については今後更なる調査が必要であるが、本結果は産業応用の困難な真空中焼鈍よりも一般的な大気中焼鈍の方が導電率の確保には有効であり、産業的観点からは有益な成果である。

焼鈍後の試料の結晶粒の観察を行ったところ、焼鈍温度、冷却速度によってその粒径が大きく変化した。850°C空冷材では両層で 1 μ m 以下の超微細粒が形成し、650°C空冷材では両層は多量の方位差 2~15° の小角粒界を有していた。一方で、両焼鈍温度の炉冷材では層厚程度の比較的粗大な結晶粒径となっていた。つまりは、高焼鈍温度、高冷却速度が超微細粒を形成する上で重要であることを意味する。結晶粒内の局所的な方位差を意味する KAM 値を調査したところ、空冷材ではその値が 80%圧延材と同程度と高く、炉冷材では著しく低かった。KAM 値はひずみ量と相関があり¹³⁾、本結果は空冷材では圧延材にも匹敵するひずみが導入されていることを意味している。このような冷却によるひずみの導入は両層の熱膨張差により生じる熱応力が関与していると考えられる。Cu 層と Fe 層の熱膨張率はそれぞれ 17.7 $\times 10^{-6}$ /K、11.7 $\times 10^{-6}$ /K であり Cu 層が Fe 層よりも大きい。これは、焼鈍後の冷却中に Cu 層がより収縮することを意味しており、この両層の収縮量の差が結果として、熱応力を生じさせると考えられる。実際に、有限要素解析により積層材中に発生する熱応力の計算がなされている¹⁴⁾。また、計算結果は??¹⁵⁾の報告する熱応力の算出式の結果と定性的に一致した。本積層材において??の式を用いて算出された熱応力は 500MPa 程度であり、両層の降伏応力(約 200MPa)と比較しても大きく、熱応力によって塑性ひずみが導入されていることが示唆される。冷却速度が速い場合にはこれらの熱応力により発生したひずみを緩和することができずに冷却されるため結果として、微細粒が形成されると理解できる。また、焼鈍温度の増加は発生する熱応力を増加させる。そのため、焼鈍温度の増加によって導入されるひずみ量が増加し、焼鈍温度の増加によって小角粒界が大角粒界へと発達したと考えられる。硬さ試験の結果から空冷材の硬さは圧延材と大きな違いがなかったが、これは、冷却時に導入されたひずみが圧延材にも匹敵することを支持する結果である。以上の結果は積層材において単純な焼鈍処理により超微細粒を容易に得ることができることを意味している。このような報告はこれまでになく、積層構造を用いた新たな組織制御法に発展する可能性を秘めており、産学両者において非常に有益な成果といえる。

積層材の加工熱処理に伴う硬さと導電率の変化と発達する金属組織を観察した結果、積層材の高導電率の発現には、Cu 層中への Fe の固溶を抑制することが重要であり、その温度や時間は Fe の拡散距離からおおよそ推定できることがわかった。また、積層構造は 1000 積層材を更に 90%圧延した

場合においても維持されており、導電率も高い値を示した。つまり、Cu 積層材では積層構造が圧延によって途切れることなく維持されることも高い導電率の発現要因の一つといえる。一方、積層材は焼鈍処理という最も単純な熱処理によってその内部に圧延材にも匹敵するひずみを導入し、超微細粒を形成することが可能であることが示された。これらの超微細粒は積層材の高強度化に寄与する。

[1] 中西研, 森川龍哉, 東田賢二, 村上英邦, 木村謙, 潮田浩作: 鉄と鋼. 98 (2012) 6.

[2] G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman: Grain Boundary Migration in Metals, (CRC Press, Florida, 1999).

[3] 佐々木孔英, 釜谷昌幸, 三浦照光, 福谷耕司: 日本金属学会誌, 74 (2010), 467-474

[4] M. Yuan, Z. Wang, Y. Yao, L. Li: Results Phys. 15 (2019), 102706.

[5] T. Chartier, D. Merle, J.L. Besson: J. Eur. Ceram. Soc., 15(1995) 101-107.

(5) 今後の研究の推進方策

これまでの成果より焼鈍による特異な超微細粒形成が積層材において生じることを明らかとした。しかし、算出された熱応力は 500MPa 程度とそれほど大きくなく、圧延加工にも匹敵するひずみが導入されるのかには疑問が残る。この特異な超微細粒形成メカニズムを明らかにするためにも、有限要素解析による熱応力の計算や X 線回折法による残留応力の測定などを行う予定である。さらに、SEM 室内その場加熱・冷却を行い、冷却中の組織の経時的な変化を観察することにより特異な超微細粒形成メカニズムを明らかとする。本成果は積層構造を用いた金属組織の新たな制御法の確立に寄与することが期待される。一方、本研究では Fe 層を硬質層として用いたが、強度レベルが従来の Cu 合金と比較しても低かった。そこで、硬質層に炭素鋼を採用し、熱処理により炭素鋼層をマルテンサイト変態させ高強度化する。本試料について強度-導電率バランスを調査する予定である。最終的には、高強度-高延性 Cu 積層材を創製することを目指す。

(6) 研究発表 (令和 2、令和 3 年度)

2022 年 3 月 日本金属学会第 183 回春季講演大会 学生ポスターセッション

令和 4 年度中に 2 報の論文投稿を予定している。

(7) その他顕著な成果

学生が本研究テーマで日本金属学会第 183 回春季講演大会 優秀ポスター賞(17 人/88 人)を受賞。