

X線・中性子小角散乱法及び3次元アトムプローブ法による Cu-Ni-Si合金中の $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ 析出相の解析

古河電気工業株式会社 主幹研究員 工学博士	佐々木 宏 和*
古河電気工業株式会社 研究員	秋谷 俊 太
古河電気工業株式会社 主幹研究員 工学博士	三原 邦 照
日本原子力研究開発機構 研究副主幹 工学博士	大場 洋 次 郎
北海道大学 教授 工学博士	大沼 正 人
物質・材料研究機構 主任エンジニア	埋 橋 淳
物質・材料研究機構 副センター長 工学博士	大久保 忠 勝

Characterization of $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ precipitates in Cu-Ni-Si alloy by small angle x-ray scattering, small angle neutron scattering and atom probe tomography

Furukawa Electric Co., Ltd., Senior Researcher, Dr. Eng.	Hirokazu Sasaki*
Furukawa Electric Co., Ltd., Researcher	Syunta Akiya
Furukawa Electric Co., Ltd., Senior Researcher, Dr. Eng.	Kuniteru Mihara
Japan Atomic Energy Agency, Assistant Principal Researcher, Dr. Eng.	Yojiro Oba
Hokkaido University, Professor, Dr. Eng.	Masato Onuma
National Institute for Materials Science, Senior Engineer.	Jun Uzuhashi
National Institute for Materials Science, Deputy Director, Dr. Eng.	Tadakatsu Ohkubo

The strength of Cu-Ni-Si alloy can be improved by finely dispersing a Ni-Si-based compound as a precipitate into the Cu parent phase by heat treatment. In order to investigate the strengthening effect of the precipitate, quantitative evaluation of the size distribution and dispersion state is necessary. In this work, we utilized transmission electron microscopy, small-angle X-ray scattering (SAXS), small-angle neutron scattering (SANS), and atom probe tomography to analyze this Ni-Si precipitated phase. The atom probe tomography results showed two types of the diffusion layers at the interface between the Cu parent phase and the precipitated phases. The alloy contrast variation method based on the difference of SAXS and SANS intensity in absolute units also suggests that the $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ precipitates are distorted.

Keywords: transmission electron microscopy, small angle x-ray scattering, small angle neutron scattering, atom probe tomography, Cu-Ni-Si alloy, $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ precipitate

1. 緒言

近年、スマートフォンなどの電子機器の小型軽量化や高性能化に伴い、それに使用される電子部品も小型かつ高性能なものになっている。これら電子部品のリードやコネクタなどの導通部に使用される銅合金条への要求特性も高まっており、従来材より高強度及び高導電性の材料が望まれている。このような部材への要求特性を満たす銅合金としてCu-Ni-Si合金があり、熱処理により銅母相中にNi-Si系化合物が微細分散する事で強度が向上する事が知られている。

銅母相中に分散するNi-Si析出相の解析手法として、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)が、重要であり、析出相の形状、大きさ、密度、結晶構造の評価が可能である¹⁾⁶⁾。比較的普及していることから、最初に用いるべき解析手法ともいえる。

本研究では、TEMに加えて、3次元アトムプローブ法による析出相の3次元解析を実施し、析出相の大きさ、形状、組成の解析を試みた。3次元アトムプローブ法は、針状に加工した材料を針の先端表面から1原子ずつ蒸発させ、イオン化した原子を2次元検出器で検出すること

で位置情報を、蒸発した原子が検出器に到達するまでの飛行時間から原子の種類を同定し、取得データを再構成することにより、ナノメートルオーダーの3次元組成マップを可視化できる。本研究では、Cu-Ni-Si合金中に存在する数nm~数10nmの析出相の大きさ、形状、組成の解析を目的とした。3次元アトムプローブのナノメートルオーダーで3次元可視化できる特徴は、主に2次元解析手法であるTEMと比較して、3次元形状を持つ構造体の解析において有効に活用できる。

また、金属中の析出相の数密度、形状などを定量的に評価するには、X線小角散乱法(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)が有効である⁷⁻¹²⁾。SAXSの測定体積は、照射するX線のビーム径と測定試料の厚みで決まるので、TEMよりも測定体積が非常に大きい。一般的な金属の測定条件では、SAXSの測定体積はTEMの観察体積の数百万倍となる。このようにSAXSは析出相の平均サイズなどの統計値の定量性に優れている手法である。

更に、本研究では、SAXSに加えて中性子小角散乱法(SANS: Small Angle Neutron Scattering)を用いて、Cu-Ni-Si合金中の析出相の評価を行った。SANSは、中性子を照射ビームと用いるので、SAXSと比べて次の特徴がある。1つに強い物質透過能力があり、厚い試料を測定可能である。銅の場合、数mmの厚さでも中性子が透過するので、SAXS測定で必要な最適な厚さに試料を研磨する必要がない。これらの特徴から測定体積は、SAXSよりも更に大きく、SAXSの十万~百万倍である。測定体積の大きさは、実用材料の評価手法としては重要であり、金属製品の電気・機械特性と析出物の相関をより正しく理解できる。2つ目の特徴として、中性子の散乱長はX線の散乱長のようになり原子番号に比例せず、X線とコントラストが異なることである。中性子とX線のコントラスト差を利用して、析出相の組成・密度などの情報を得ることができる⁹⁻¹²⁾。3つ目の特徴として、中性子はスピンを持つので磁性体の解析ができるが、銅合金の解析では、一般的にはこの特徴は活用しない。

本研究では、このような様々な解析手法を活用して、銅合金中の析出相の詳細な構造解析を実施した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料はNiが2.5 mass%、Siが0.6 mass%含有しているCu-Ni-Si コルソン合金を用いた。Cu-Ni-Si合金は、溶解・铸造した後、熱処理、圧延、焼鈍工程を経て、溶体化熱処理を行った。その後、時効析出熱処理を行った。SAXS, SANS測定は、溶体化材に加え、時効温度が425°C、450°C、500°C、550°CのCu-Ni-Si合金試料で行った。時効時間は2時間である。

2.2 TEM 観察

TEM 試料作製は収束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)法で行った。SIINT-3050TBを用い、Gaイオンビームの加速電圧は30kVで加工した。FIB薄膜加工の後、2kVのArイオンミリングを5分間行った。TEM観察は、日本電子のJEM-2100plusを用いた。STEM観察は、日本電子のJEM-ARM200Fを用いた。電子線の加速電圧は200kVで観察した。STEM観察では、高角度散乱暗視野(HAADF: High-angle Annular Dark Field)STEM像を撮影した。

2.2 3次元アトムプローブ測定

3次元アトムプローブ測定用の試料作製はFIBで行った。加速電圧30kVのGaイオンビームを用いて針状の試料を作製し、最終クリーニングに5kVのイオンビームを用いた。FIBは、FEIのHeliosG4UXを用いた。本測定では、既報¹³⁻¹⁴⁾で用いた装置よりも高い空間分解能・高検出効率で計測できるLEAP5000XSを用いた。測定温度は30Kである。また、蒸発をアシストするパルスレーザーは、波長が355nmである紫外光を用いた¹⁵⁾。

2.3 SAXS 測定

試料は研磨により約20μmの厚さとした。実験室系のSAXS装置は、Rigaku NANO-Viewerを用いた。Mo-Kα線源を用いており、入射X線のエネルギーは17.47keVである。カメラ長は0.5mである。更にSPRING-8のBL08B2にて、超小角X線散乱法(USAXS: Ultra Small Angle X-ray Scattering)測定を行った。入射X線のエネルギーは18keVであり、カメラ長は16mで測定した。実験室系SAXSプロファイルは、グラッシーカーボンを用いて強度の絶対値化を行った¹⁶⁾。その小角散乱プロファイルの強度に合わせて、USAXSプロファイルを繋げて、1つの小角散乱プロファイルを作成した。

2.4 SANS 測定

試料は厚さ約2.1mmとした。測定時間は、カメラ長0.8mの測定は100分で行い、カメラ長9mの測定は40分で行った。また、2つのカメラ長で測定した小角散乱プロファイルを繋ぎ合わせて、1つの小角散乱プロファイルとした。測定は室温で行った。照射した中性子ビームの大きさは約15mm径である。SANS測定は原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR3に設置された小角散乱専用ビームラインSANS-Jを利用して行った。強度の絶対値化は、中性子照射Al標準試料を用いて行った。本測定は、既報¹³⁻¹⁴⁾で実施した測定と比べると、qレンジが広く、絶対値化処理を実施した点で異なっている。そのため、フィッティング処理を行い、プロファイル強度の議論を行うことができるようになった。

3. 結果と考察

3.1 TEM 観察

明視野 TEM 像を Fig.1 に示す. TEM 像の左領域に約 10 nm の大きさの析出相が多数観察される. 析出相の周囲の銅母相には歪みによるコントラストが観察されている. また, TEM 像の右領域に観察される 100 nm 近い大きさの相が観察された. このような大きさの相は, TEM 観察視野 1 μm 四方に 1 個程度観察され, 大きさは概ね 50 nm~100 nm であった. 溶体化試料でも観察されたので, 時効析出熱処理以前から存在していた相である. 次に析出相の 1 つを拡大して撮影した HAADF-STEM 像を Fig.2 に示す. この像を解析すると, 析出相は既報¹³⁾⁻¹⁴⁾に示したように $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ であった.

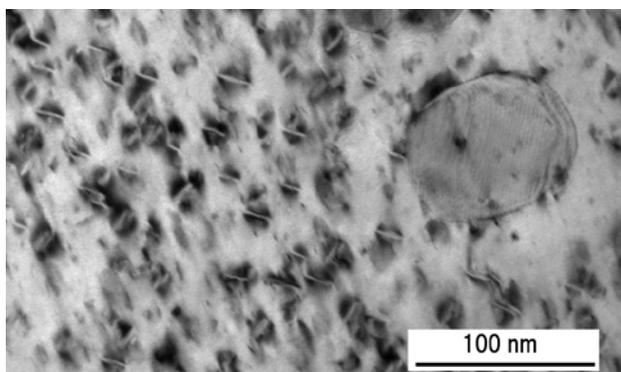


Fig. 1 Bright field TEM image of 550-degree heat treated copper alloy.

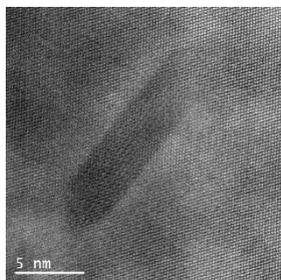


Fig. 2 HAADF-STEM image of $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ precipitate.

3.2 3次元アトムプローブ結果

Fig.3 に 550°C で熱処理した試料の 3 次元アトムプローブによる解析結果を示す. 紫外レーザーパルスを用いることで Fig.3 に示すように広領域からのデータを安定して取得することが可能となった¹⁷⁾. ここで, Ni は 14 atomic%, Si は 7 atomic% の等濃度面を図示した. この視野で見える限り, Ni の分布と Si の分布は, ほぼ同一であり, 析出相は球形ではなく, 円盤に近い楕円体の形状であった.

次に析出相内での詳細な組成を解析するために, 析出相 1 つを抜き出した 3 次元アトムプローブ解析結果を Fig.4 に示す. Fig.4(1)には, Si の 7 atomic% の等濃度面を図示した. 図中の矢印で示す方向で作成した析出相の濃度プロファイルを図.4(2)示す. 中心部では Ni と Si が 2 :

1 であることから, 析出相は Ni_2Si であることが分かる. また, 析出相と銅母相の界面で, Ni, Si, Cu が相互に拡散していることを確認できる. 拡散している領域を詳細に見ると, 2 つの特徴がある. 1 つは矢印 1 で示した Si の組成が一定で, Ni 組成が銅母相側に向けて減少している領域である. この領域は, Yi らに示唆されたように¹⁸⁾, $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ だと考えられる. もう 1 つは矢印 2 で示す銅母相に Ni と Si が 10% 以下で拡散している領域である. Fig.5 にこれら 3 次元アトムプローブから推定される析出相のモデル図を示した.

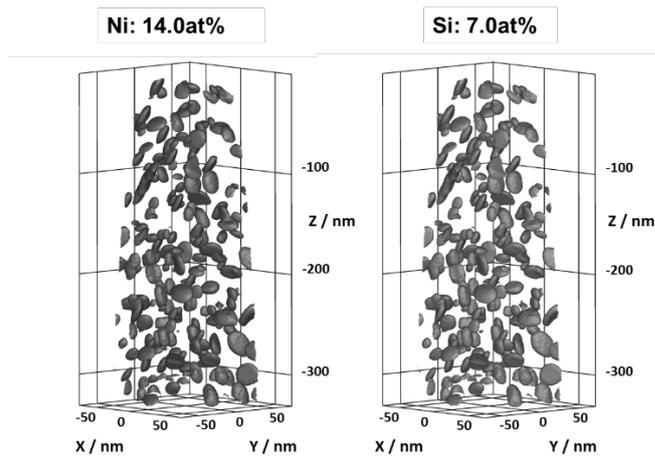


Fig. 3 3D atom map obtained by 3D atom probe (iso-concentration-surfaces of Ni at 14at% and Si at 7at%).

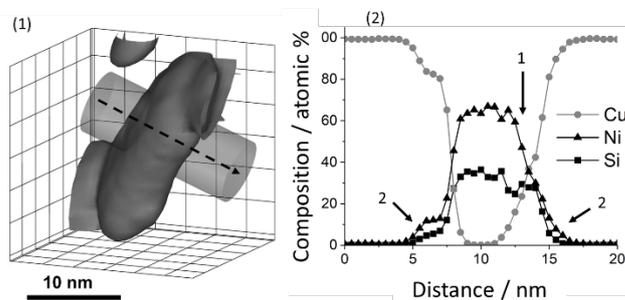


Fig. 4 Si 3D atom map of single precipitate (iso-concentration-surfaces of Si at 7at%) and composition profiles obtained by 3D atom probe.

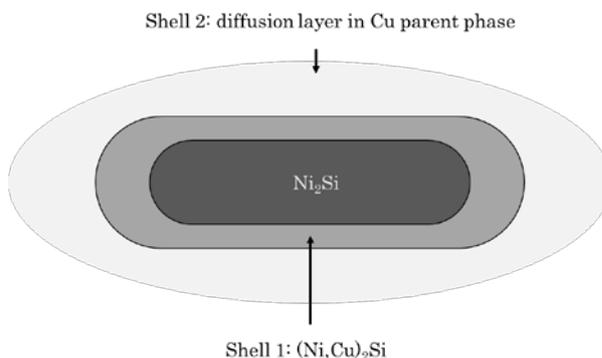


Fig. 5 Core-shell model of precipitate in copper alloy.

3.3 SAXS 及び SANS 結果

SAXS 及び SANS の測定結果を Fig.6 及び Fig.7 に示す。それぞれの図には溶体化処理のままの試料、時効温度 425、450、500、550 °C で熱処理した試料の小角散乱プロファイルを示した。溶体化処理のままのコルソン合金と比較すると、425 °C 時効析出熱処理品は、 $q=0.4\sim 2\text{ nm}^{-1}$ の領域でナノ粒子の生成を示すショルダーが出現している。時効熱処理温度が高くなるに従い、散乱を示すショルダーは low- q 側に移動していることが確認できる。これらの結果から、Ni-Si 析出物が徐々に粗大化していることが推測される。

425°C 時効試料と 450°C 時効試料の Ni-Si 析出相は球状粒子としてフィッティングでき、単純平均粒径で 425°C 時効試料は 2.2 nm、450°C 時効試料は 2.6 nm であった。500°C 時効試料と 550°C 時効試料は、3 次元アトムプローブの結果から、円盤に近い楕円体であるので、この形状でフィッティングすることが妥当だと考えられる。

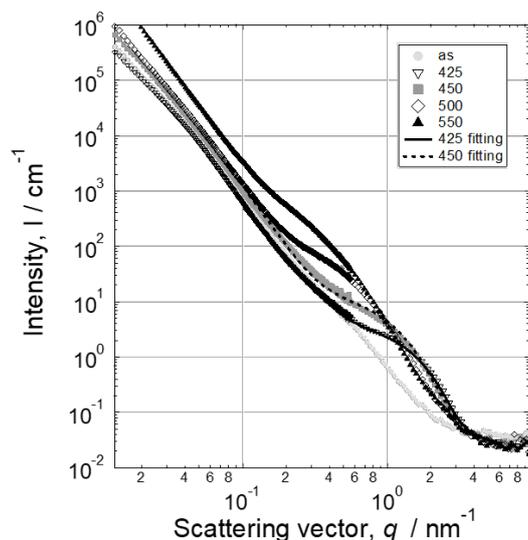


Fig. 6 SAXS profiles of the copper alloys.

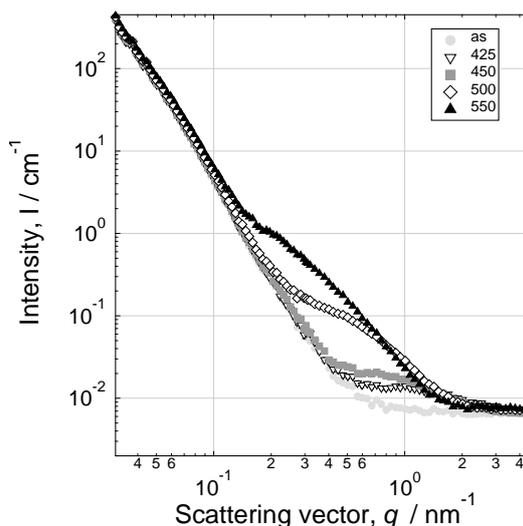


Fig. 7 SANS profiles of the copper alloys.

3.4 SAXS 及び SANS プロファイル解析

析出相の 3 次元アトムプローブの結果をふまえて、SAXS 及び SANS 結果の解析を行う。500°C 時効試料と 550°C 時効試料は、大きさが異なるがプロファイル形状は類似していることから、550°C 時効試料について解析を行った。3 次元アトムプローブの結果から、550°C 時効試料の析出相は円盤体に近い楕円体であると推測される。従って、析出相は楕円体だと仮定して SAXS 及び SANS プロファイルのフィッティングを行った。ここで、楕円体の軸比は 0.3 と仮定した。また、Fig.1 の TEM 像で観察された 50 nm 以上の大きさの相は、球形モデルでフィッティングした。また、フィッティングにおいて、概ね $q=2\text{ nm}^{-1}$ 以上の high- q 領域で現れる非干渉性散乱由来のバックグラウンドを一定値とし、low- q 側で顕著になる粗大構造由来のバックグラウンドを q^{-4} として取り入れている。

フィッティング結果を Fig.8 中の実線に示す。ここで、図中矢印で示した $q=0.3\text{ nm}^{-1}$ 付近のショルダーが析出相に対応する。点線矢印で示した $q=0.05\text{ nm}^{-1}$ 付近のショルダーは大きい相に対応し、球形モデルでフィッティングしたところ、SANS プロファイルで平均半径は 38 nm であった。

析出相については、SAXS プロファイルでフィッティングした結果、楕円体の平均長軸半径は 8.9 nm であった。一方、SANS プロファイルでフィッティングした楕円体の平均長軸半径は 6.6 nm であった。SAXS と SANS で異なる理由として、Cu が析出相に拡散した $\delta(\text{Ni}_y\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ の拡散層の散乱コントラストの違いが挙げられる。既報¹³⁾¹⁴⁾で述べたように、銅母相における $\delta(\text{Ni}_y\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ 拡散層は、散乱コントラストが X 線に対しては

大きく、中性子に対しては小さい。従って、SAXS では析出相は大きく計測され、SANS では小さく計測されたと考えられる。

次に、絶対値化した SAXS と SANS プロファイルの強度比から、析出相の組成や密度を推定する合金コントラストバリエーション法に基づく解析を行った^{9,12)}。X線と中性子では、元素に対応する散乱長は異なり、この違いが SAXS と SANS プロファイルの強度比を反映する。銅母相中の δ -Ni₂Si 析出相を考えると、散乱長密度差 $\Delta\rho$ は、X線と中性子で異なる。尚、散乱長密度差とは、母相の散乱長密度と析出相の散乱長密度の差である⁹⁾。ここで X線の散乱長密度差を $\Delta\rho_x$ とし、中性子の散乱長密度差を $\Delta\rho_n$ とすると、SAXS と SANS の強度比は析出物が単相であれば $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ に対応する。銅母相中の析出相が δ -Ni₂Si の場合、理論上は $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ は 80 である。この計算では、 δ -Ni₂Si の格子定数は $a=0.706$ nm、 $b=0.499$ nm、 $c=0.372$ nm とし¹⁹⁾、密度は 7.37 g/cm³ とした。一方、550°C時効試料の SAXS と SANS のプロファイルから強度比を算出すると 345 であった。この違いの原因の一つとしては、3次元アトムプローブ解析で観測された拡散層の影響が挙げられる。この領域では組成が δ -Ni₂Si と異なっていることから、散乱長密度差も異なっていると考えられる¹³⁻¹⁴⁾。もう一つの可能性として、 δ -Ni₂Si 析出相と銅母相は格子整合し、格子ミスフィットの影響で δ -Ni₂Si 析出相の格子定数は大きくなり、密度が小さくなる事が報告されている¹⁸⁾。これが強度比の違いを生み出す原因の一つになり得る。ここで、 δ -Ni₂Si の密度を 7.01 g/cm³ とした場合、 $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ は 345 となり、SAXS と SANS プロファイルの強度比を解釈できる。この時、析出相の格子定数が一様に大きくなると仮定すれば、1.8%大きくなったことに対応するが、実際には析出相内で様ではなく、各結晶軸の歪みも不均一であると考えられる。以上の実験結果から、格子歪みと拡散層の両方の影響を踏まえて、SAXS と SANS プロファイルの強度比を解釈すべきではあるが、詳細なモデル化については今後の課題とする。

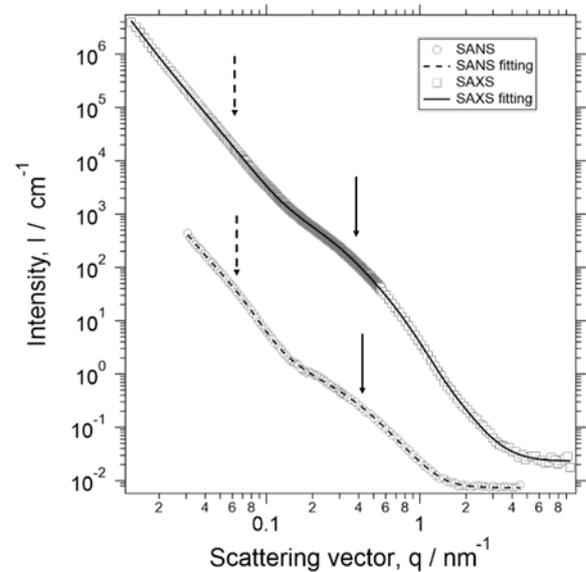


Fig. 8 SAXS and SANS profiles of 550 °C heat treated the copper alloys.

4. 結言

- (1) 3次元アトムプローブの結果から、析出相と銅母相の界面には2種類の拡散層が存在することが示唆された。
- (2) SAXS と SANS プロファイルにおいて、550°C時効試料の析出相は楕円体でフィッティングすることができた。析出相の長軸半径は SAXS では 8.9 nm で、SANS では 6.6 nm であったが、この差異は拡散層の X線と中性子コントラストの違いの影響であると考えられる。
- (3) 絶対値化した SAXS と SANS プロファイルの強度比を用いる合金コントラストバリエーション法に基づく解析の結果、析出相は単純な δ -Ni₂Si ではないこと示唆された。これは、析出相と銅母相の間の格子歪みによる δ -Ni₂Si 相の密度変化と 3次元アトムプローブで観測された拡散層が SAXS と SANS プロファイルの強度に影響を与えている可能性がある。これらの影響を考慮して、今後、詳細なモデル化を進める。

謝辞

STEM 観察は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された。実験室系 SAXS 測定は京都大学複合原子力科学研究所の共同利用により行われた。SPring-8 の SAXS 測定は、兵庫県ビームライン BL08B2 にて実施した(課題番号 2019A3337)。SANS 測定は、原子力研究開発機構 JRR3 の SANS-J にて実施した(課題番号 2021A-A43)。

参考文献

- 1) S. A. Lockyer and F. W. Noble: *J. Mater. Sci.*, **29** (1994), 218-226.
- 2) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦: *日本金属学会誌*, **62** (1998), 301-309.
- 3) 荒木章好, 小林郁夫, 里達雄, 廣瀬清慈, 江口立彦: *銅と銅合金*, **52** (2013), 14-18.
- 4) Q. Lei, Z. Li, C. Dai, J. Wang, X. Chen, J. M. Xie, W. W. Yang, D.L. Chen: *Mater. Sci. Eng.*, **A572** (2013), 65-74.
- 5) Y. Jia, M. Wang, C. Chen, Q. Dong, S. Wang and Z. Li: *J. Alloys Compd.*, **557** (2013), 147-151.
- 6) A. Araki, W. J. Poole, E. Kobayashi, T Sato: *Mater. Trans.*, **55** (2014), 501-505.
- 7) 宮澤和孝, 田中悠哉, 藤居俊之: *銅と銅合金*, **58** (2019), 103-107.
- 8) 大場洋次郎: *ふえらむ*, **18** (2013), 257-259.
- 9) 大沼正人: *まてりあ*, **54** (2015), 616-620.
- 10) 大沼正人: *表面科学*, **33** (2012), 278-283.
- 11) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S. W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57** (2009), 5571-5581.
- 12) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara, J. Suzuki: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1852-1858.
- 13) 佐々木宏和, 秋谷俊太, 大場洋次郎, 大沼正人, A. D. Giddings, 大久保忠勝: *銅と銅合金*, **60**, 1(2021) 309-314
- 14) H. Sasaki, S. Akiya, Y. Oba, M. Onuma, A.D. Giddings, T. Ohkubo, *Mater. Trans.*, **63** (2022), 1384-1389.
- 15) 大久保忠勝, Y. Chen, 小塚雅也, 宝野和博: *まてりあ*, **50** (2011), 397-403.
- 16) F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, P. R. Jemian : *Metall. Mater. Trans. A*, **41** (2010), 1151-1158.
- 17) J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Hono, *Ultramicroscopy* **247** (2023), 113704.
- 18) J. Yi, Y. Jia, Y. Zhao, Z. Xiao, K. He, Q. Wang, M. Wang, Z. Li : *Acta Materialia*, **166** (2019), 261-270.
- 19) K. Toman : *Acta Cryst.* **5** (1952), 329-331.