

氏 名	にし やま しん いち
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和63年5月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最 終 学 歴	昭和37年3月 東北大学工学部金属工学科卒業
学 位 論 文 題 目	無酸素銅をベースとした希薄合金の開発
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 井川 克也 東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 及川 洪

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 言

高純度の電気銅を素材として用い、CO還元雰囲気下で溶解・鋳造する無酸素銅の大量生産方式が確立して以来、希薄銅合金の分野に大きな変化が見られるようになってきた。すなわち、高純度であるため微量元素の効果を応用できること、酸化しやすい合金元素の添加など、巾広い合金の実現が可能となっている。

本論文では、まず、ベース材としての無酸素銅の特性について述べた。次いで、導電材料への応用を想定して、無酸素銅ベース、Cu-B, Cu-Pb, Cu-Ag合金の特性を明らかにした。また、自動車用ラジエータフィン材として使用されるCu-Sn合金について、リン脱酸ベース材との比較検討を行ったのち、最近急増している塩害腐食に耐えるフィン材として無酸素銅ベースCu-Sn-Pb合金の開発過程を明らかにした。さらに、無酸素銅ベースにして、はじめて大量生産が可能となった合金としてCu-Zr合金を取り上げ、従来、析出硬化型合金として主に論じられていた本合金に対し、一般伸銅品製造ラインを想定した条件で優れた耐熱性と導電性を示すことを明らかにした。また、本合金の欠点である強度向上には、Snの添加、強加工、熱処理条件の選択によって可能であることを示し、半導体用リードフレームへの応用についても述べた。

第2章 ベース材としての無酸素銅の特性

(a) CO還元雰囲気下で連続鋳造されたインゴットの健全性は、含有水素量によって決まる。

多量の水素を含有したインゴットでは、結晶粒界にピンホールを形成し、熱間加工および冷間加工一焼鈍により再結晶粒が形成されても、元の粒界のまま遊離して存在し、一種の欠陥を形成する。これを防ぐためには、溶解、鑄造における水蒸気の制御が必要である。

(b) ベース材としての無酸素銅の諸特性を、タフピッチ銅およびリン脱酸銅と比較した。無酸素銅は、純度、密度、導電率、引張試験における絞り率、捻回、屈曲特性、酸化物の密着性などがすぐれている。逆に、結晶粒の成長や酸化特性などは欠点として上げられる。

これらの特性の差は、無酸素銅が高純度な均一単相系であり、介在物がなく少量の不純物を固溶することに起因するものと考えられる。

第3章 導電用銅希薄合金に関する研究

無酸素銅ベースとすることにより、すぐれた特長を発揮しうる3種類の希薄合金について、検討した。

(a) 無酸素銅をベースとしたCu-B合金

Bは、従来、導電性を害しない脱酸剤として使用されたものであるが、無酸素銅をベースとして、これに積極的に添加した合金として特性を検討した。

Bは、約50ppm程度の添加によって結晶粒内外に析出し、特に無酸素銅の欠点である耐酸化性、結晶粒の粗大化に対して有効である。

図1は、B含有量と酸素侵入深さの関係を示す。導電率および軟化特性は、熱処理(溶体化処理)によって異なり、中間焼鈍として600℃×1hでは導電率の低下は少なく、軟化温度も無酸素銅より若干ひくくなる場合があるのに対して、700, 800, 900℃×1h溶体化処理、水冷材を加工したものは導電率は若干ひくくなるが、軟化温度が向上する。

(b) 無酸素銅をベースとしたCu-Pb合金

従来、Pbはタフピッチ銅中の不純物として、もっぱらその有害性に関する研究がおこなわれてきたが、無酸素銅中に微量のPbを添加した場合の高い軟化特性に注目し、むしろ積極的に添加することにより、高導電性耐熱合金としての検討をおこなない、タフピッチ銅ベース材との比較をおこなった。最も注目すべきことは、両者ともに前もっておこなう溶体化処理条件によって、導電率や軟化特性が大きく異なり、特にタフピッチベース材ではその差が著しい。

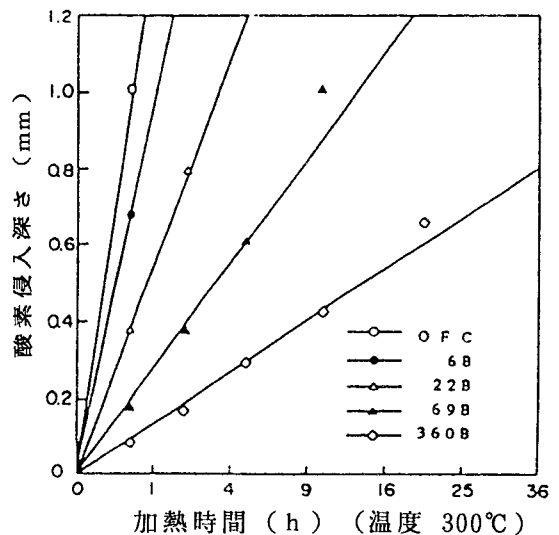


図1. Cu-B合金の酸素侵入特性

図2は、溶体化処理条件と半軟化温度の関係を示す。

無酸素銅にPbを添加すると、無酸素銅そのものより加工軟化量が少なくなるほか、結晶粒粗大化の抑制効果がある。

Cu-Pb合金の熱間脆性は、耐熱性高導電合金として考えられるPb:30ppmでは全く問題のない事も明らかとなった。

(c) 無酸素銅をベースとした

Cu-Ag合金

Cu-Ag合金は、従来、タフピッチ銅ベースのものが使用されてきた。Ag含有量およびベース材（無酸素銅およびタフピッチ銅）の異なる

合金について、引張試験、導電率、軟化特性、捻回試験、繰返し曲げ試験をおこなった結果、ベース材の違いによって、導電率と捻回試験、繰返し曲げ性などタフネスに関する特性に差の見られる事がわかった。

引きつづき酸素含有量の影響について詳細検討したところ、引張試験における伸びや破壊の形式が酸素含有量に大きく依存していることが明らかとなった。

第4章 ラジエータフィン材用Cu-Sn合金に関する研究

(a) ラジエータフィン材として使用されるCu-Sn系希薄合金について、無酸素銅ベース合金とリン脱酸銅ベース合金を比較しながら検討した。

無酸素銅ベースCu-Sn合金は、Cu-(0.1~0.15)%Sn合金で、引張強さ、導電率、軟化温度に大きな変動がなく安定した特性を示す。

(b) 最近、海岸地帯や凍結防止剤散布環境中でおこるラジエータフィン材の特種腐食について、腐食したラジエータフィンの調査、再現試験方法の確立、適正材料の開発をおこなった。

その結果を要約すると次の通りである。

1) ラジエータフィン材の腐食現象の調査から、腐食はCu₂Oの生成、およびこれの亀裂発生および剥離により、層状に進行していることが明らかとなった。

2) この腐食の再現試験方法を確立し、各種銅合金を腐食試験した結果、生成する酸化膜の密着性と耐食に関連あることがわかった。

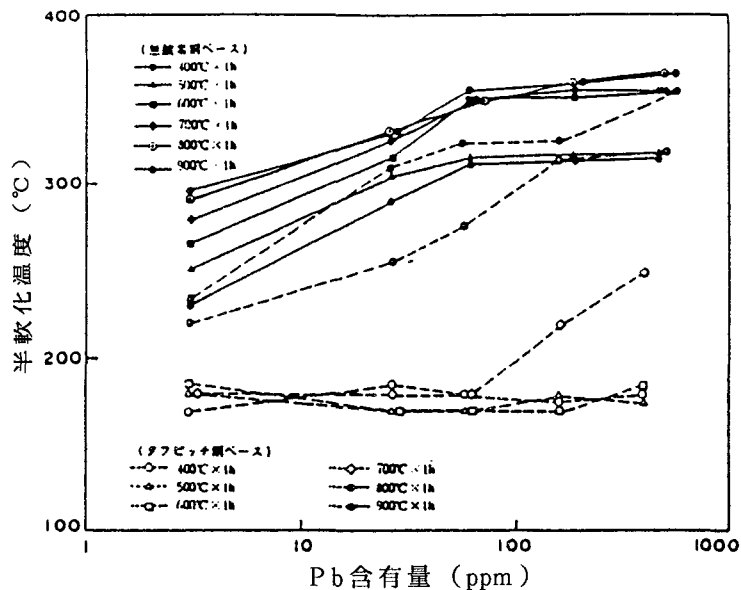


図. 2 無酸素銅ベースとタフピッチ銅ベースCu-Pb合金の半軟化温度に及ぼす溶体化処理条件の影響

3) 高導電性(熱放散性)銅合金の中では、無酸素銅が最も酸化膜の密着性が良く、耐食性が良かった。

図3に、合金添加金属と耐食性、耐熱性の関連を示す。

4) フィン材としての特性、特に耐食性のほか耐熱性も考慮し、耐食性フィン材としてCu-Sn-Pb合金を提案した。この合金は、再現腐食試験によると、酸化膜の密着性が良く、耐食性は現行材の2.5倍であった。また12ヶ月間の実車走行試験において、現行材に比して2倍の耐食性が認められ、再現腐食試験と良い相関が得られた。

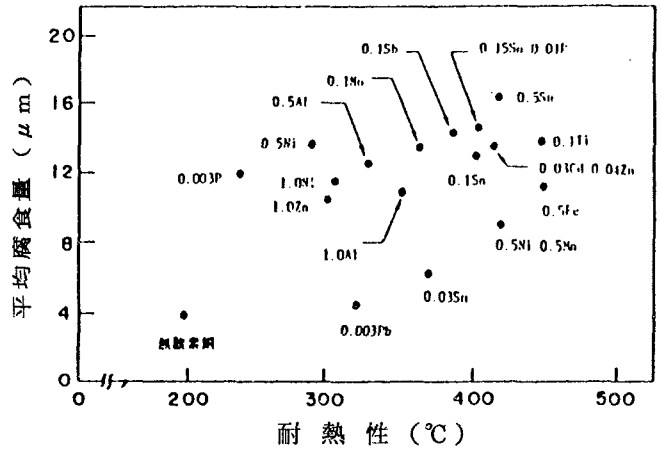


図.3 再現腐食試験結果
(80°C静置試験40サイクル後、
図中の数字は添加元素のwt-%を示す。)

第5章 リードフレーム用Cu-Zr合金に関する研究

(a) 無酸素銅の連続溶解、鋳造が実用化されてはじめて大量生産可能となったCu-Zr合金について、伸銅品製造ラインを想定した特性の検討と実用化、強度向上に関する検討、リードフレームへの応用について検討した。

連続鋳造されたCu-Zr合金は、鋳造状態での導電率が90% IACSであり、850°C×3h加熱後の熱間圧延でもこの状態が保たれている。これを冷間圧延と焼鈍を繰返すことによって、すぐれた導電性(95% IACS)と耐熱性(半酸化温度550°C以上)を示す。従来、時効硬化型Cu-Zr合金は、Zr含有量が0.1~0.2%が最適組成と言われていたが、この場合には0.01~0.1% Zrの含有量で十分特性を発揮することがわかった。

(b) Cu-Zr合金の強度を向上させるために、Snの添加、加工度、中間時効の挿入の効果を検討した。

Cu-Zr-(Sn)合金の加工材(95%以上の冷間加工)について、加工前に中間時効を2回入れることによって、加工硬化能が著しく向上する。例えば、図4に示すよ

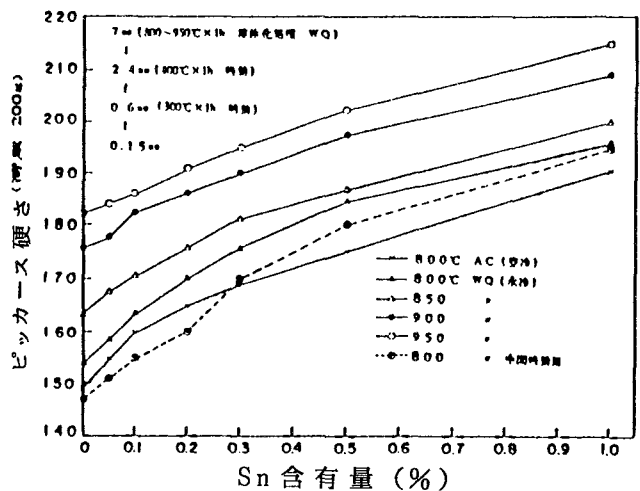


図.4 Cu-0.1%Zr-Sn合金の最高到達硬さに及ぼす
中間時効(2回)の影響

うに、7mm厚で950°C×1hの溶体化処理、水冷をおこなったのち、2.4mmで400°C×1h、0.6t 300°C×1h時効処理をおこない、0.15mmまで加工したものは、Cu-0.1%Zrでピッカース硬さ182、Cu-0.1%Zr-0.3%Snで195、Cu-0.1%Zr-1.0%Snで215である。

また、導電率はそれぞれ87.5% IACS, 77.5% IACS, 54% IACSである。

(c) Cu-Zr系合金は高導電性であり、加工、熱処理条件をかえることにより、任意の強度の材料を得ることが出来る。そのため、ディスクリット、BIP-IC、MOS-ICなどのリードフレームへの応用を検討した。その結果、強度、導電性などの一般性のほか、半田付け性、半田耐候性、樹脂封止性などの新しい機能を発揮することが明らかとなった。

第6章 総 括

本章は、本研究の結果と検討を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

高純度の無酸素銅をベースとした希薄合金では、従来実現できなかった、すぐれた特性や新しい機能を発揮させる事が可能である。本論文は、このような無酸素銅ベース希薄合金を、導電用、ラジエータフィン用、リードフレーム用の応用分野ごとに取り上げ、それぞれ従来のタフピッチ銅やリン脱酸銅をベースとする合金との比較をおこないながら、そのすぐれた特性と新規な用途への適用状況について述べたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論で、従来の研究の問題点、本研究の目的と意義について述べている。

第2章は、ベース材としての無酸素銅の特性を他のベース材と比較検討している。無酸素銅は高純度であるため、微量添加元素の影響が顕著であること、酸化しやすい添加元素をも合金元素として選べることなどが、種々の例を挙げて説明されている。

第3章は導電用希薄合金としてCu-B, Cu-Pb, Cu-Ag合金の特性を他のベース材合金と比較検討した結果を述べている。無酸素銅をベースにすることによって、従来ベースで隠蔽されていた種々の特性が明らかになっている。すなわち、B50ppmあるいはPb30ppmの添加によって、導電率が殆ど低下しないで、耐酸化性あるいは耐熱性が向上する。Cu-Ag合金では、タフピッチ銅ベース合金との特性比較をおこない、両者の靱性に明らかな差を認め、これがCu₂O粒子の影響であることを明らかにしている。

第4章ではラジエータフィン用Cu-Sn合金の特性と、特殊な塩害腐食に有効なCu-Sn-Pb合金の開発過程が述べられている。この特殊腐食には、リン脱酸銅やタフピッチ銅合金は有効ではない。

第5章は無酸素銅ベースにすることにより、はじめて大量生産が実現したCu-Zr合金について、伸銅品製造ラインを想定した特性の検討、強度向上に関する検討およびリードフレームへの応用について検討している。

第6章は総括である。

以上要するに、高純度の無酸素銅をベースとした希薄合金は、不純物の多い従来ベース材では隠蔽され、実現できなかった機械的・物理的・化学的特性を示すことを種々の事例について述べ、あわせて応用にふれたものであり、得られた知見は金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。