

高エネルギー電子線照射による銅-チタン合金の硬度と導電率の改質*1

岩瀬 彰宏^{1,2,*2} 藤村 勇貴¹ 千星 聡^{3,*3} 斎藤 勇一⁴ 堀 史説¹

¹ 大阪公立大学 (OMU) 大学院工学研究科

² 若狭湾エネルギー研究センター (WERC)

³ 東北大学金属材料研究所 (IMR)

⁴ 国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 (QST) 高崎量子応用研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 3 (2024), pp. 48-52

© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

Modification of Hardness and Electrical Conductivity of Copper-Titanium Alloy by Energetic Electron Irradiation

Akihiro Iwase^{1,2,*2}, Yuki Fujimura¹, Satoshi Semboshi^{3,*3}, Yuichi Saitoh⁴ and Fuminobu Hori¹

¹ Osaka Metropolitan University (OMU), Sakai 599-8570

² The Wakasa Wan Energy Research Center (WERC), Tsuruga 914-0192

³ Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, Sendai 980-8577

⁴ National Institutes for Quantum Science and Technology (QST), Takasaki 370-1292

We performed 1.5 MeV electron-irradiation at 333 K and 533 K for Cu-4.2 at% Ti alloy with a single phase of super-saturated solid solution, and investigated the irradiation-induced changes in Vickers hardness and electrical conductivity. With increasing the electron fluence, both of the hardness and the electrical conductivity increase. Such phenomena can be ascribed to the formation of Ti-rich precipitates that are caused by irradiation-enhanced diffusion of Ti atoms. The increase in electrical conductivity is caused by the reduction of Ti content in Cu matrix because of the formation of Ti-rich precipitates. The increase in hardness is also caused by Ti-rich precipitates that are effective obstacles against the motions of dislocations. We found a clear correlation between the irradiation-induced change in the hardness, ΔH_v and change in electrical resistivity, $\Delta\rho$, or that in electrical conductivity, $\Delta\sigma$, as $\Delta H_v \propto \sqrt{-\Delta\rho}$, or $\Delta H_v \propto \sqrt{\Delta\sigma/\sigma}$, irrespective of irradiation temperatures. This correlation suggests that the precipitate-cutting mechanism governs the irradiation-induced increase in hardness; that is, 1.5 MeV electron-irradiation at relatively low temperatures of 333 K to 533 K should promote the nucleation of fine Ti-rich precipitates preferentially rather than the growth of them. The present result shows that energetic electron irradiation is a good tool to improve the mechanical and electrical properties of Cu-Ti alloys. [[doi:10.2320/jinstmet.J2023024](https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2023024)]

(Received September 4, 2023; Accepted November 22, 2023; Published February 25, 2024)

Keywords: copper-titanium alloy, electron irradiation, hardness, electrical conductivity

1. 緒 言

近年、Ti含有量が3~5at%のCu-Ti合金は、優れた機械的・電気的特性を有するため、電子部品用材料として注目されている¹⁾。このような優れた特性は、723 K付近の高温での時効処理によって微細分散する準安定Cu₄Tiの析出に起因する²⁻⁴⁾。この微細な析出物は、転位の運動に対する障害物として有効に作用し、強度(硬さ)を効果的に増加させる。また、TiリッチなCu₄Ti析出物の形成は、銅マトリックス中の固溶Ti原子の含有量を減少させ、導電率の上昇(電気抵抗率の低下)をもたらす^{5,6)}。

希薄合金を高温から氷水に急冷することによって生成される過飽和合金では、添加元素はマトリックス中に過飽和に溶

解する。このような過飽和状態は非熱平衡状態である。高エネルギー粒子線照射は、原子空孔や格子間原子などの点欠陥を生成する。このような点欠陥は、一部の溶質原子と選択的に相互作用し、比較的低温で溶質原子を伴って熱拡散する。この現象は「照射促進拡散」と呼ばれる⁷⁾。粒子線照射で拡散が促進されることにより、合金は熱平衡状態に近づき、溶質原子はマトリックス中に析出する。この現象を利用して、我々は、室温における高エネルギーイオン照射により、過飽和アルミニウム合金の硬化が実現できることを見出した⁸⁻¹¹⁾。アルミニウム合金の硬化は、照射によってアルミニウムマトリックス中のCu, Mg, Si原子の拡散が促進されたためと説明できる。また、我々は473 Kと523 Kにおける2 MeV電子線照射によって、Cu-4.2 at% Ti合金の硬さが増加することを報告している¹²⁾。

本研究では、医療用材料の滅菌・殺菌、半導体やポリマーの改質などによく使用されているタイプの電子加速器を用いて、アルゴン雰囲気中、333 Kまたは533 Kで1.5 MeVの電子線をCu-4.2 at% Ti合金に照射した。照射後、照射による硬

*1 Mater. Trans. **64** (2023) 2232-2236 に掲載

*2 Corresponding author, E-mail: iwase@omu.ac.jp

*3 現在：島根大学材料エネルギー学部(Present address: Faculty of Materials for Energy, Shimane University)

さ変化だけでなく導電率の変化も併せて測定した。実験結果をもとに、硬さの変化と導電率(電気抵抗率)の変化の相関について考察した。

2. 実験方法

Cu-4.2at% Ti 合金は、純 Cu(99.99 mass%)と純 Ti(99.99 mass%)を秤量して、アルゴンガス中で溶解して作製した。溶製材は、約 1223 K で熱間圧延と冷間圧延によって厚さ 0.1 mm のシート状に加工した。Cu-Ti2 元合金の平衡状態図^{13,14)}によれば、fcc-銅マトリックス中の Ti 原子の固溶限は、1223 K で 4.2 at% より大きい。そこで、過飽和 Cu-4.2 at% Ti 試料を得るため、厚さ 0.1 mm のシート状試料をアルゴン雰囲気中 1223 K で 1 h 熱処理した後、水中に急冷した。試料表面の汚染層は、機械研磨によって除去した。電子線照射とビッカース硬さおよび導電率の測定のために、シート状試料を $50 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}^3$ の大きさに切断した。

溶体化した Cu-4.2 at% Ti 試料を、(国研)量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所(QST-高崎)の電子線加速器(1号加速器)を用いて 1.5 MeV 電子線を照射した。1.5 MeV 電子線の飛程は試料厚さ 0.1 mm よりはるかに大きいため、電子線照射の効果は試料全体に及んでいる。

Fig. 1 に、本実験における電子線照射の模式図を示す。電子ビームは真空中に保たれた加速管からチタン製の窓を通過して大気中に取り出される。銅ベースプレート上に固定された試料を、アルミシャーシと厚さ約 10 μm のアルミ箔で覆われた水冷ボード上に設置した。照射中の試料表面の酸化を防ぐため、アルミシャーシとアルミ箔で囲まれる空間にはアルゴンガスを流入した。照射中の試料温度は、電子ビームによる加熱と試料側の熱伝導性の設定により制御した。Fig. 1 において、右の配置では、試料が取り付けられた銅ベースプレートを水冷ボードに直接設置している。一方、左の配置では、銅ベースプレートと水冷ボードの間に熱伝導の悪いステンレス板が挿入されている。したがって、同じビーム電流の電子線で照射されても、照射中、左側の試料の温度は右側の試料温度よりも高くなる。Fig. 1 に示したような試料配置にすることで、同一照射条件下において、複数の試料を異なる温度

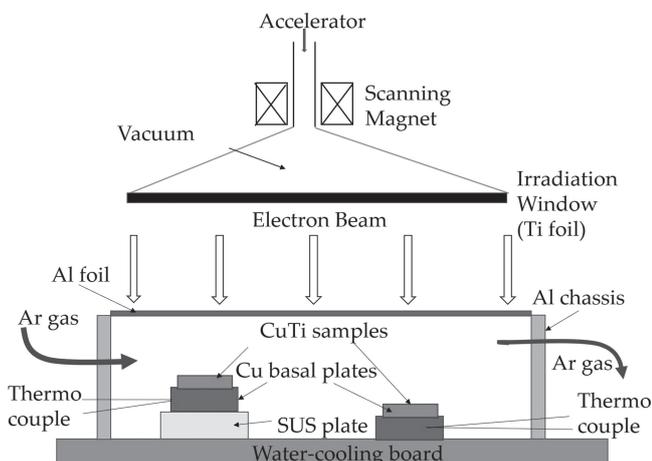


Fig. 1 Schematic illustration of electron irradiation.

に制御することができる。照射中の試料温度は、各銅ベースプレートに埋め込んだ K 型熱電対でモニターした。

我々のこれまでの高エネルギー電子線の照射実験では、今回用いた加速器と異なる加速器(QST-高崎に設置された TIARA 加速器群の 1 つであるシングルエンド加速器)を用いて、試料を真空チェンバーにセットし、加速器から真空ビームダクトを経由して輸送された電子線を照射した^{12,15)}。このような照射方法は、高エネルギー粒子を固体ターゲットに照射する一般的な方法であるが、一度に照射できる試料は 1 個と少なく、照射面積も 1 cm \times 1 cm 程度である。さらに、照射チェンバーの真空引きに長時間を要するなど、いろいろな欠点がある。一方、本実験で用いた照射方法では、電子ビームが磁場によって幅広く走査されるため、比較的大きな寸法の試料を複数同時に照射することができる。また、試料が大気中に置かれているため、そのセッティングや交換を容易に行うことができる。さらに、電子ビームのエネルギーで試料を加熱するため、ビームヒーターなどのビーム加熱装置が不要である。したがって、本照射方法は、従来の照射法よりよりはるかに工業的に適用に適しているといえる。

電子線照射量は、 $8.8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ から $1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ であった。照射中の試料温度は 333 K または 533 K であり、従来の時効における処理温度(約 723 K)よりはるかに低い^{3,16)}。

照射試料の導電率は、マイクロオームメーター(34420A, Agilent 社, Santa Clara, USA)を用いた直流 4 端子法により室温で測定した。マイクロビッカース硬さ測定には、ビッカース硬さ試験機(MH101, 株明石製作所)を用いた。荷重は 0.49 N, 保持時間は 10 s とした。比較のため、電子線照射は行わず 533 K で時効処理のみを行った試料に対しても、導電率とビッカース硬さを測定した。

3. 実験結果

Fig. 2 は、533 K の温度で 1.5 MeV 電子線を照射した Cu-4.2 at% Ti 試料のビッカース硬さと電子線照射量の関係を示したものである。図では、照射に要した時間も処理時間(processing time)として示している。比較のため、図には電子線照射せずに 533 K で 440 min 時効処理のみを行った試料のビッカース硬さもプロットしている。533 K で照射した試料の硬さは、電子線照射量が増加するにつれて増加し、高照射量では飽和する傾向がある。これは、我々の以前の結果と同様の傾向である¹²⁾。Fig. 2 は、ビッカース硬さ変化の照射温度依存性も示している。同じ電子線照射量($1.0 \times 10^{18} / \text{cm}^2$)でも、533 K における照射の方が 333 K における照射より硬さの増加はるかに大きい。さらに、同じ処理時間(440 min)と温度(533 K)であっても、照射による硬さの増加は、時効処理のみを行った場合よりもはるかに大きい。したがって、533 K で照射した試料の硬さが大きく増加したのは、電子線照射効果と熱効果の相乗効果によるものといえる。

Fig. 3(a) は、533 K 照射における導電率の電子線照射量と照射時間依存性をプロットしたものである。Fig. 3(a) には、同じ照射量($1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$)または同じ処理時間(440 min)での 533 K 照射と 333 K 照射の導電率変化の違い、および、同じ

処理時間(440 min)と温度(553 K)で電子線照射を行った場合と、時効処理のみを行った場合の導電率の違いも示している。電子線照射と時効処理による導電率の変化の傾向は、硬さの変化の傾向(Fig. 2)と同じである。のちほどの考察のために、導電率の逆数である電気抵抗率の変化を Fig. 3(b)に示す。

4. 考 察

我々の以前の論文でも、Cu-4.2 at%Ti 合金の高温電子線照射によるビッカース硬さの増加を報告している¹²⁾。本論文の冒頭で述べたように、照射によって生成した点欠陥の熱拡散が溶質原子の拡散を促進し、その結果、Ti リッチな析出物が生成する。このような析出物が硬さ増加の原因となることは確かである。しかし、照射によって生成した点欠陥やその集

合体も、転位の運動に対する障害物として作用し、合金の硬化を引き起こす。したがって、ビッカース硬さの結果だけでは、硬さの増加が電子線照射による溶質原子の拡散の促進に由来すると結論づけることはできない。

本研究では、ビッカース硬さだけでなく、導電率(電気抵抗率)も測定している。もし、電子線照射の効果が点欠陥やその集合体の生成だけであれば、格子の乱れによる伝導電子の散乱によって電気抵抗率も上昇するはずである。しかし、Fig. 3(b)は、照射によって電気抵抗率が減少することを示している。したがって、本実験の結果は、電子線照射によりTi 原子の拡散が促進され、Ti リッチ析出物が生成し、銅マトリックス中のTi 原子の含有量が減少することにより、電気抵抗率の低下あるいは導電率の増加が起こることを示している。

次に、電子線照射によるビッカース硬さの変化と電気抵抗率または導電率の変化の関係を考察する。析出硬化は析出物の大きさに依存することはよく知られている¹⁷⁾。析出物の大きさが十分に小さい場合、硬化は粒子切断機構に支配される^{18,19)}。このメカニズムによると、硬さの増加 ΔH_v は \sqrt{fr} に比例する。

$$\Delta H_v = A \cdot \sqrt{fr} = A \cdot \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 N \cdot r}, \quad (1)$$

ここで、 f は析出物の体積分率、 N は析出物の数密度、 r は析出物の半径、 A は剛性率、パーガーズベクトルの絶対値、ミスフィットパラメータなどの関数である。析出物の大きさが析出過程において変化せずに一定であれば、 ΔH_v と N の間には次の関係が成り立つ。

$$\Delta H_v \propto \sqrt{N}. \quad (2)$$

一方、Cu-Ti 合金の電気抵抗率の変化 $\Delta\rho$ は、少量の析出物を無視すれば²⁰⁾、次式で与えられる^{5,6)}。

$$\Delta\rho \propto \Delta C_{Ti}, \quad (3)$$

ここで、 ΔC_{Ti} は、Ti リッチ析出物の生成による銅マトリックス中のTi 原子の含有量の変化である。Ti 原子の析出により銅マトリックス中のTi 濃度は減少するため、 ΔC_{Ti} の値は負となる。析出物の大きさが一定であれば、 $-\Delta C_{Ti}$ は N に比例する。すなわち、

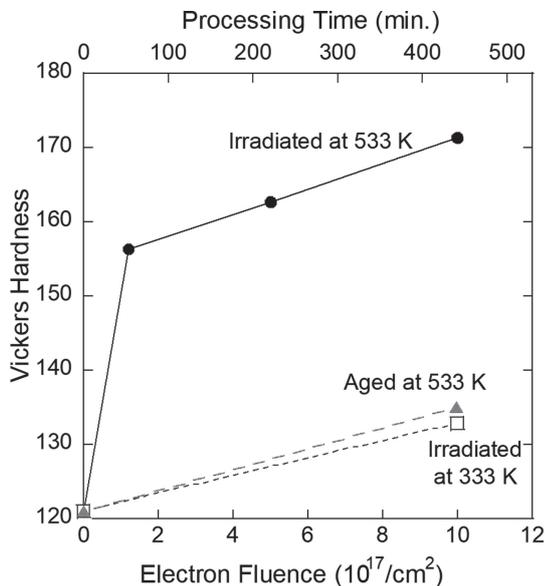


Fig. 2 Vickers hardness as a function of electron fluence and processing time (irradiation time). Data point for isothermal aging at 533 K for 440 min is also shown.

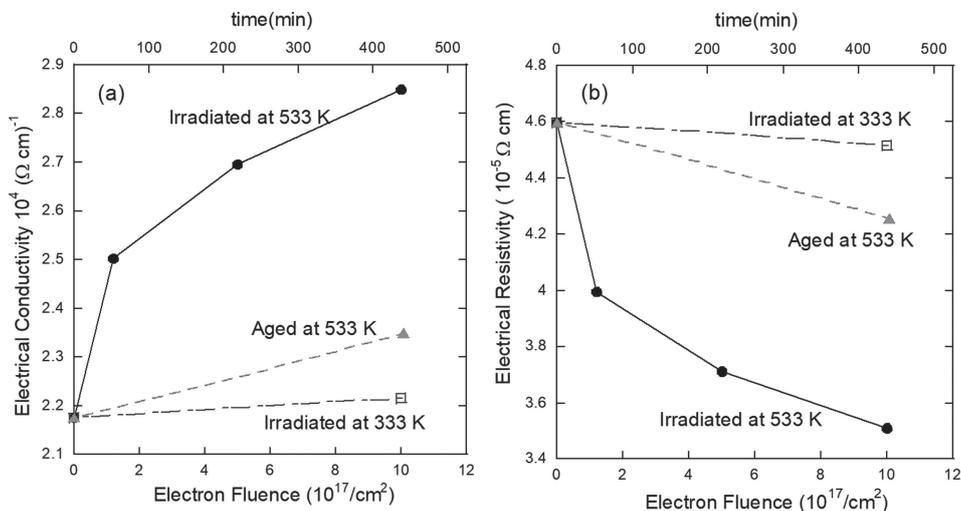


Fig. 3 Electrical conductivity (a) and electrical resistivity (b) as a function of electron fluence and processing time (irradiation time). Data point for isothermal aging at 533 K is also shown.

$$-\Delta C_{Ti} \propto N. \quad (4)$$

となる。

式(2), 式(3), 式(4)より, 硬さの変化は次の式で表される。

$$\Delta H_v \propto \sqrt{-\Delta\rho}. \quad (5)$$

Fig. 4 は, ΔH_v の実験データを $\sqrt{-\Delta\rho}$ の関数として示したものである。図は, 333 K と 533 K における電子線照射によって誘起される硬さの変化 ΔH_v は, $\sqrt{-\Delta\rho}$ に比例することを示している。これは, 式(5)の意味するところと一致する。式(5)は, 粒子切断メカニズムが析出硬化現象を支配し, 電子線照射中, 析出物の半径 r は一定であり, 照射とともに析出物の数密度 N だけが増加する, という仮定の下で導かれた。したがって, Fig. 4 で示された結果は, まず, 照射促進拡散によって生成された Ti リッチ析出物の切断が, 照射による硬化現象を支配していることを示唆する。電子線照射によって生成される Ti リッチ析出物のサイズは非常に小さいことが以前の結果で示されていることをみても¹²⁾, 粒子切断メカニズムが今回の結果を説明するのに妥当である。さらに, Fig. 4 は, 533 K, 333 K で電子線照射した試料のデータ点が, 同じ直線に乗っていることを表している。このことから, Fig. 4 で示された結果は, 照射温度にかかわらず, 電子線照射中の Ti リッチ析出物の半径 r は変化せず, 析出物の数 N だけが増加し, しかも, 照射温度が高いほど大きく増加することを示すものである。

一方, 電子線照射は行わず 533 K で時効処理のみを行った試料に対するデータ点は, 照射試料に関するデータ点が示す直線から大きく外れる。この結果は, 同じ温度でも, 時効処理のみの場合と電子線照射が加わる場合では, Ti リッチ析出物の大きさが異なることを意味している。我々は, 原子炉圧力容器の模擬合金である Fe-Cu 希薄 2 元合金の電子線照射においても, ΔH_v と $\Delta\rho$ の間に式(5)で示す相関があることを見出している¹⁵⁾。

一般に, 析出物の生成過程は, 核生成と核生成サイト周辺での析出物の成長からなる。本研究における電子線照射の場合, Ti 原子の短距離拡散が照射によって促進され, 過飽和状

態は速やかに熱平衡状態に移行すると考えられる。この短距離拡散により, Ti リッチ析出物の核生成サイトが形成されやすくなり, その成長は抑制される。さらに, 照射によって生成した格子欠陥は, 試料中に均一に分布しているため, 核生成サイトとして働く可能性がある。その結果, 析出物の成長よりも核生成が優先的に起こる。したがって, 電子線照射中, 析出物の数密度は増加するが, その大きさは小さく, ほぼ一定に保たれると考えられる。

導電率 σ の値は電気抵抗率 ρ の逆数であることから, ΔH_v と導電率の変化 $\Delta\sigma$ との相関は, 式(5)から容易に導くことができる。すなわち,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (6)$$

$$\Delta H_v \propto \sqrt{-\Delta\rho} = \sqrt{\rho_0 - \rho} = \sqrt{\frac{1}{\sigma_0} - \frac{1}{\sigma}} \propto \sqrt{\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma}} \propto \sqrt{\frac{\Delta\sigma}{\sigma}}, \quad (7)$$

となる。ここで, ρ_0 と σ_0 は, それぞれ未照射試料の電気抵抗率と導電率である。Fig. 5 は, たしかに, 式(7)で示された ΔH_v と $\sqrt{\Delta\sigma/\sigma}$ の相関を表している。

本実験結果は, 高エネルギー電子線照射によって Cu-4.2 at% Ti 合金の硬さと導電率を制御できることを示しており, 電子線照射法の電子デバイス改質への応用の可能性を示唆したものである。

最後に, 電子線照射中の硬さと導電率の試料温度依存性について簡単に述べる。硬度や導電率の温度依存性を解析することにより, 拡散の活性化エネルギーなど電子線による照射促進拡散過程をより定量的に議論することができる。しかし, 現在までのところ, 得られている実験データは2つの温度についてのみである。この現象の温度依存性を議論するには, 他のいくつかの温度での実験データが必要である。

5. ま と め

Cu-4.2 at% Ti 合金に 1.5 MeV 電子線を 333 K または 533 K で照射し, 照射によるピッカース硬さと導電率の変化を調べた。照射によるこれらの変化は, 電子線照射により溶質原子である Ti 原子の拡散が促進され, 析出したことに起因する。

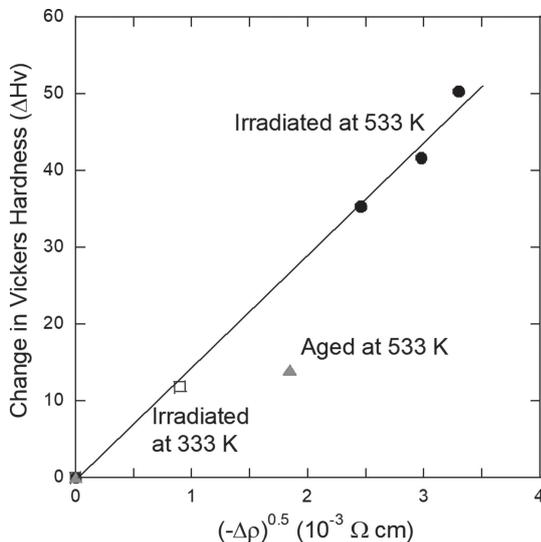


Fig. 4 Correlation between ΔH_v and $\Delta\rho$.

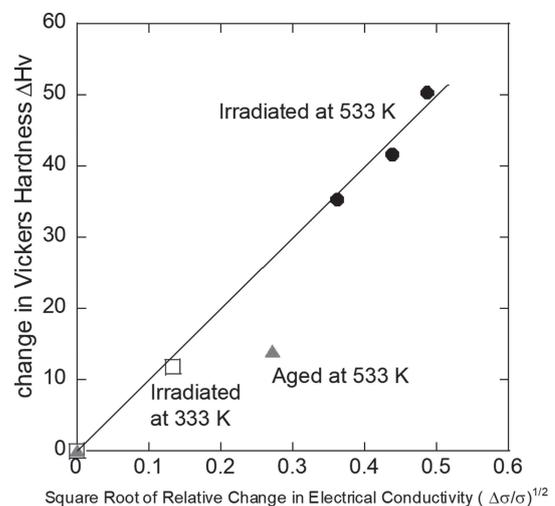


Fig. 5 Correlation between ΔH_v and $\Delta\sigma/\sigma$.

電子線照射による硬さの増加は、同じ温度、同じ処理時間での時効処理のみによる増加よりもはるかに大きい。電子線照射による硬さの増加 ΔH_v は、導電率の相対変化の平方根 $\sqrt{\Delta\sigma/\sigma}$ に比例する。

本電子線照射実験を行うにあたり協力いただいた(国研)量子科学技術研究開発機構(QST)高崎量子応用研究所、電子加速器系の宇野定則氏、山崎翔太氏に感謝します。著者のうち2名(岩瀬彰宏、堀史説)は、本研究の遂行にあたり、日本学術振興会・科学研究費補助金 基盤研究 20K12482 の支援を受けました。

文 献

- 1) S. Semboshi, T. Nishida, H. Numakura, T. Al-Kassab and R. Kirchheim: *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 2136-2143.
- 2) A. Datta and W.A. Soffa: *Acta Metall.* **24** (1976) 987-1001.
- 3) W.A. Soffa and D.E. Laughlin: *Prog. Mater. Sci.* **49** (2004) 347-366.
- 4) V.M. Lopez-Hirata, F. Hernandez-Santiago, M.L. Saucedo-Munoz, H.J. Dorantes-Rosales and A.M. Paniagua-Mercado: *Mater. Res.* **21** (2018) e20180121.
- 5) S. Nagarjuna, K. Balasubramanian and D.S. Sarma: *Mater. Sci. Eng. A* **225** (1997) 118-124.
- 6) S. Semboshi and T.J. Konno: *J. Mater. Res.* **23** (2008) 473-477.
- 7) G.S. Was: *Fundamentals of Radiation Materials Science*, (Springer, Heidelberg, 2007) Chap. 6.
- 8) T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda and A. Iwase: *J. Nucl. Mater.* **408** (2011) 201-204.
- 9) T. Mitsuda, I. Kobayashi, S. Kosugi, N. Fujita, Y. Saitoh, F. Hori, S. Semboshi, Y. Kaneno, K. Nishida, N. Soneda, S. Ishino and A. Iwase: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **272** (2012) 49-52.
- 10) D. Ueyama, Y. Saitoh, F. Hori, Y. Kaneno, K. Nishida, K. Dohi, N. Soneda, S. Semboshi and A. Iwase: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **314** (2013) 107-111.
- 11) D. Ueyama, Y. Saitoh, N. Ishikawa, T. Ohmura, S. Semboshi, F. Hori and A. Iwase: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **351** (2015) 1-5.
- 12) D. Ueyama, S. Semboshi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Nishida, N. Soneda, F. Hori and A. Iwase: *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05F04.
- 13) E. Raub, P. Walter and H. Engel: *Z. Metallk.* **43** (1952) 112-118.
- 14) M.A. Turchanin, P.G. Agraval and A.R. Abdulov: *Powder Metall. Met. Ceramics* **47** (2008) 344-360.
- 15) T. Tobita, S. Nakagawa, T. Takeuchi, M. Suzuki, N. Ishikawa, Y. Chimi, Y. Saitoh, N. Soneda, K. Nishida, S. Ishino and A. Iwase: *J. Nucl. Mater.* **452** (2014) 241-247.
- 16) S. Semboshi, S. Amano, J. Fu, A. Iwase and T. Takasugi: *Metall. Mater. Trans. A* **48** (2017) 1501-1511.
- 17) B. Reppich: *Acta Metall.* **30** (1982) 87-94.
- 18) Y. Xiang, D.J. Srolovitz, L.-T. Cheng and E. Weinan: *Acta Mater.* **52** (2004) 1745-1760.
- 19) S. Semboshi, R. Hariki, T. Shuto, H. Hyodo, Y. Kaneno and N. Masahashi: *Metall. Mater. Trans. A* **52** (2021) 4934-4945.
- 20) S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, A. Iwase and T. Takasugi: *Metall. Mater. Trans. A* **45** (2014) 3401-3411.