

京都大学	博士 (工学)	氏名	後藤 和宏
論文題目	Changes of Fe precipitates by wire drawing in dilute Cu-Fe alloys (希薄 Cu-Fe 合金の線引き加工によって生じる Fe 析出物の変化)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、希薄 Cu-Fe 合金を対象として、工業的な電線の量産製造プロセスとして必要不可欠な線引き加工において生じるマクロな物性変化を解析するために、原子スケールの材料分析と理論計算を実施したものであり、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、研究の目的と電線用の材料および製造プロセスについて一般的な内容をまとめ、論文全体の流れを概括している。まず、研究対象として電線用の Cu 合金を扱う旨を述べている。現行の自動車用電線では導体材料として純銅が広く用いられているが、利便性の向上に向けて自動車の電動化が進展している中で、電線の省重量化および省スペース化を実現する必要がある、そのためには細径且つ高強度な Cu 合金を開発して置き換えることが望まれている。本論文ではその候補材料として大量製造に適した添加元素である Fe に着眼し、Cu-Fe 合金の解析を行っている。この合金は製造プロセス途中の中間熱処理によって過飽和に固溶した Fe が 2 つの状態の時効析出され、さらに線引き加工を施すとそれらの析出物の状態が変化することが一般に知られているが、加工量と析出物の状態変化の相関はよく分かっていない。Cu-Fe 合金の電気抵抗率は中間熱処理の条件および線引き加工によって大きく変化するため、その際の Fe 析出物変化を詳細に理解することで、プロセス設計への知見が得られると考えられる。しかし、原子スケールで生じる Fe 析出物の変化とマクロスケールの電気抵抗率変化を合わせて議論された報告が無いことから、本研究では複数の分析技術と理論計算による解釈を合わせることにより、希薄 Cu-Fe 合金を用いた電線製造プロセス設計への寄与を目指している。</p> <p>第2章では、希薄 Cu-Fe 合金の試作と物性評価を通じて、線引き加工によって生じる大きな電気抵抗率低下およびそれと同時に生じる強度と磁気特性の変化について述べている。Cu-Fe 合金では、過飽和に固溶した Fe が時効熱処理の際に母相の Cu と整合な FCC 構造の γ-Fe として析出すること、その γ-Fe は容易に α-Fe へマルテンサイト変態することが知られている。時効析出物の Fe は、強加工により微細化され、電気抵抗率の増大を招く可能性があると考えられているが、その詳細なメカニズムは分かっていない。本研究では、0.53 at% の希薄な Fe を添加した Cu 合金を試作し、3水準の熱処理温度で時効析出処理をしたのちに、繰り返しダイスで引き抜くことで大きな塑性変形を与えられる線引き加工を実施して強加工を施した。線引き加工の前後で電気抵抗率の変化を調べたほかに、引張強さと磁気特性の評価を合わせて行った。結果、電気抵抗率の大きな増大は時効熱処理温度が 773K 以下の時に生じることがわかり、873K ではあまり大きく抵抗増大が生じなかった一方で、引張強さは時効熱処理温度の影響がほとんどなかった。このことから、電気抵抗率の増大要因として考えられる結晶欠陥の影響は小さく、固溶元素濃度の影響が大きいと考えられた。磁気特性の評価からは、γ-Fe から α-Fe へのマルテンサイト変態が生じたと認められるような磁化の増加が観測されたため、定性的には先行研究の内容を良く再現していることも分かった。マクロな物性評価のみでは、具体的な Fe 析出物の変化について理解することは困難であるため、線引き加工によって生じた電気抵抗率の増大については、原子スケールの材料</p>			

分析により、Fe 析出物の変化を検討する必要があると考察している。

第3章では、希薄 Cu-Fe 合金の線引き加工前後における Fe 析出物の変化を複数の材料分析手法によって明らかにした内容を述べている。Cu-Fe 合金中で Fe が存在する状態としては3つの状態があると知られており、Cu に置換固溶した Fe と、FCC 構造の γ -Fe および BCC 構造の α -Fe を捕捉するべく、原子スケールの情報を得られる分析手法を選定した。X 線回折法による解析では、Cu 母相のミクロ歪は時効熱処理温度の影響を受けにくいのに対し、析出物のうち α -Fe が高温の時効熱処理温度を経た場合に有意に多く検出されることを明らかにした。磁気特性の評価によっても α -Fe の存在が示唆されていたため、X 線回折では矛盾しない結果が得られた。電子顕微鏡による観察により、時効析出した Fe 析出物は丸い形状となっていること、線引き加工後には Cu 母相の結晶粒が引き延ばされた方向に沿うように、Fe 析出物が微細に並んでいる可能性が示唆された。これと同じ試料の3次元アトムプローブ解析により、Fe 析出物の立体的な配置を可視化した結果からは、線引き加工の方向によって細長く伸びた形状の Fe と微細に点在した Fe が存在することが明らかとなった。中性子小角散乱を用いた解析では、時効処理温度が高くなるにつれて徐々に Fe 析出物による散乱強度が高まることが示された。散乱強度から定量的な析出物のサイズ分布を算出するには磁場中での実験など、さらなる検討が必要と判断している。放射光を用いた X 線吸収分光による測定では、3つの Fe 状態について X 線吸収スペクトルを測定し、線引き加工による Fe 状態比率変化を解析した。 γ -Fe の代替としては室温で安定かつ FCC 構造をとる Fe-Ni 合金の吸収スペクトルを用いた。時効熱処理温度ごとにそれぞれ線引き加工前後の試料を準備し、得られた X 線吸収スペクトルを3つの Fe 状態のスペクトル和としてシミュレートすることで存在比を算出した結果、線引き加工による γ -Fe から α -Fe へのマルテンサイト変態および高い加工度を施された場合の固溶 Fe 量の増大が認められ、第2章で推定した状態変化と合致する事を確かめた。

第4章では、X 線吸収スペクトルの理論的な裏付けに第一原理電子状態計算を利用し、実験スペクトルの解釈の妥当性を確認した。密度汎関数理論に基づく計算スペクトルの算出に際して、構造モデルの大きさが与える影響を検討した。BCC 構造の α -Fe では16原子と54原子に拡張したモデルで同様の結果を与え、FCC 構造である固溶 Fe および γ -Fe では32原子と108原子に拡張したモデルでそれぞれ同様の結果を与えたことから、いずれの構造モデルにおいてもユニットセルから a 軸 b 軸 c 軸方向にそれぞれ2倍ずつ拡張したモデルでの計算が妥当であることを確認した。計算スペクトルを実験スペクトルと比較することにより、ピーク位置の特徴をよく再現していることを確認し、本研究で得られた実験スペクトルについて理論的な裏付けが得られた。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	後藤和宏
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、希薄 Cu-Fe 合金を対象として、工業的な電線の量産製造プロセスとして必要不可欠な線引き加工において生じるマクロな物性変化を解析するために、原子スケールの材料分析と理論計算を実施したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 希薄 Cu-Fe 合金の時効熱処理温度および線引き加工の回数を変化させた試料について Fe 析出物の変化を調べ、高分解能の電子顕微鏡やアトムプローブ法と量子ビームによる解析を組み合わせることによって、加工によって Fe 析出物が伸線方向にそって細長い分布となること、および微小に点在する分布となることを実験的に示した。また加工にともなって Fe の固溶量は増加することを明らかにした。

2. Fe 析出物の変化を X 線吸収スペクトルで解析するに当たり、 α -Fe と γ -Fe と固溶 Fe の 3 つの状態でのスペクトル和で実験スペクトルを再現できることを示し、各状態のスペクトルが示す特徴は第一原理計算による検証によっても一致することが確かめられた。

3. 時効温度がその後の線引き加工に伴う材料特性変化に与える影響について、系統的に明らかにした。線引き加工に伴う引張強さの変化は時効熱処理温度には鈍感であるのに対して、電気抵抗率の変化は時効熱処理温度の影響を大きく受けることを確かめた。特に 873K 以上の時効熱処理温度であれば線引き加工に伴う電気抵抗率の悪化が少ないことは、 α -Fe の量が多くなり Fe の固溶量が増加しにくいこと、微細となった Fe が徐々に広く分布していくことにより自由電子が散乱され易くなることによると考えて矛盾しないことを示した。これらの結果は、電線用の Cu 合金線を製造する際に必須の線引き加工プロセスの基礎を議論していくうえで重要な成果である。

以上の成果をまとめた本論文は、電線用の希薄 Cu-Fe 合金において、時効熱処理温度と線引き加工条件の関係を定量的に評価し、さらに電気抵抗率の大きな変化と Fe 析出物の変化や Cu 母相結晶組織の関係を、原子スケールの電子顕微鏡観察やアトムプローブ法と量子ビームによる材料分析手法を組み合わせた解析によって明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、本論文で得られた成果は、微量の添加元素を有する Cu 合金の材料設計および線引き加工のプロセス設計において有益な情報を与えることが期待される。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。