

# Cu-Ni-Si 系合金中の微量元素による耐力力緩和特性の向上

小倉哲造

アルミ・銅事業本部・長府製造所

## Stress Relaxation Resistance Improvement through Trace Element Amounts of Cu-Ni-Si Alloy

Tetsuzo Ogura

With the down-sizing of terminals for automobiles, the demand for higher quality copper materials has risen dramatically. CAC60, the nominal composition of Cu-1.8%Ni-0.4%Si-1.1%Zn-0.1%Sn-0.01%Mg has a yield strength of 580N/mm<sup>2</sup> and an electrical conductivity of 47%IACS, and also has excellent bend-formability (U-bendable at the 0 radius). Furthermore, the addition of small amounts of tin and magnesium and heat-treatment for the homogeneous dispersion of fine Ni<sub>2</sub>Si particles reduces stress relaxation to less than 20% even after being heat-treated at 433K for 1 000 hours. Pairs of tin and magnesium atoms trap vacancies and dislocations, and thereby improve the stress relaxation resistance. CAC60 is one of the most suitable copper alloys for small terminals used under high temperatures near engines.

まえがき = 近年、カーエレクトロニクスの発達はめざましく、エアバッグ、ABSなどの安全装備、あるいはカーナビゲーションシステムなどの快適性装備充実のため電気配線が増加する傾向にある。このため、配線と配線との接続を担うコネクタは、多極化（コネクタ1個あたりの装填端子数が増加すること）が必須であり、多極化のためには、スペースの制約上、端子を小型化する必要がある。

第1図は、現行の24極コネクタ(090型端子)と、40極に多極化された次期コネクタの端子(025型端子)1個当たりの接触力について、初期(組立て時)値と電気的信頼性上の必要値を表わした図である。多極化した場合、組立て時のコネクタ挿入力を増加させないためには、端子1個当たりの接触力を低減せざるをえない。しかし、自動車のライフタイムにわたって信頼性を保つために、接触力はある基準値以上を維持する必要がある。したがって、自動車走行による接触力低下を抑制する特性、すなわち耐力力緩和特性が重要となる。さらに、車室空間確保やエンジン燃焼制御システム取付けのため、エンジン近傍にコネクタを配置する場合が急増しており、エンジンからの熱影響を受けやすい傾向にある。この耐熱性の観点からも、428K(155℃)という高温での耐力力緩和特性の確保が必要となっている<sup>1)</sup>。

また、小型端子では、形状確保のためノッチング(線打ち)加工後90°曲げる加工方法が採用されている。その曲げ加工の厳しさは、180°密着曲げに匹敵する。端子が小型であるほど、深いノッチング加工が施されるため、材料には優れた曲げ加工性が要求される。

さらに小型端子では、幅狭のばね部で接触力を保持する必要から、高い耐力が要求される。また小型化により通電部断面積が減少しジュール熱が増加するが、これを抑制し抜熱を促進する必要から高い導電率も要求される。

従来、端子用材料としてりん青銅あるいは低すずりん青銅合金が主としてもちいられてきたが、上記の要求、とくに耐力力緩和特性の要求にこたえることが難しくな

ってきている。ベリリウム銅はこれらの要求をほぼ満たすが、コスト面で採用が困難である。本開発銅合金CAC60は、りん青銅の耐力力緩和特性を改善し、ベリリウム銅よりコストを下げた材料で、同一合金系のC70250(Cu-Ni-Si-Mg系<sup>2)</sup>やほかの市販合金(Cu-Ni-Si-Sn系)と比較しても、耐力力緩和特性と曲げ加工性の上記要求を同時に満足させた点でさらに優れているといえる。

本稿では、CAC60の諸特性を比較合金と対比して紹介するとともに、耐力力緩和特性に及ぼす添加元素の効果について考察する。

### 1. 製造方法

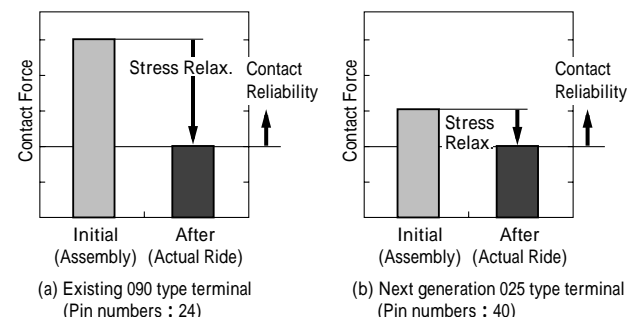
#### 1.1 化学成分

CAC60の化学成分の代表値を第1表に示す。本合金はNi<sub>2</sub>Siにより析出強化されており、耐力力緩和特性の向上を目的にSnおよびMgが各々微量添加されている。Znははんだ耐熱剥離性向上および水濡れ時のリーク電流を抑制する特性、すなわち耐マイグレーション性の向上のため添加されている。

第1表 CAC60の代表組成

Table 1 Nominal chemical composition of CAC60

Alloy	wt%					
	Cu	Ni	Si	Zn	Sn	Mg
CAC60	Rem.	1.8	0.4	1.1	0.1	0.01



第1図 090および025端子作動中の初期接触力の減少

Fig. 1 Reduction of initial contact force of each terminal during operating condition

## 1.2 加工方法

本組成の銅合金を造塊，熱間圧延の後，冷間圧延の途中で溶体化処理を施した。さらにNi<sub>2</sub>Siの微細均一分散を目的に，冷間圧延と時効処理を組合せて，厚さ0.25 mmの製品を作製し，特性調査に供した。

## 2. 諸特性

本合金の物理的性質および機械的性質，さらには端子用途で重要な特性である曲げ加工性および耐応力緩和特性を調査した。なお，はんだ耐熱剥離性については，本稿では詳述しないが，一般的な試験条件の423K(150℃)で1000時間保持後も剥離，白化などは認められなかった。

### 2.1 物理的性質

CAC60の物理的性質の代表値を第2表に示す。導電率は47%IACSであり，りん青銅(12~20%IACS)の2倍以上と高く，Be含有量の少ないベリリウム銅C17410<sup>3)</sup>(45%IACS)とも同等である。同一合金系のC70250(40%IACS)およびCu-Ni-Si-Sn系の市販合金(40%IACS)より導電率が高い理由は，SnおよびMg添加量を少なく抑えているためである。このようにCAC60は比較的高い導電率を有しており，端子小型化にともなうジュール熱の抑制，抜熱の促進効果大きい。

### 2.2 機械的性質および曲げ加工性

CAC60の機械的性質の代表値および曲げ加工性を，比較合金とともに第3表に示す。これらの比較合金は，いずれも端子用高強度材としてもちいられている。端子設計上，材料強度を表わす代表特性として，0.2%耐力がもちいられることが多い。CAC60の耐力は580N/mm<sup>2</sup>であり，C70250，Cu-Ni-Si-Sn系市販合金，C52100およびC17410と比較して同等である。高強度を有するCAC60は，端子が小型化されてもばね部接触力を保持できる。

第2表 CAC60の物理的性質の代表値

Table 2 Typical physical properties of CAC60

Physical Property	SI Units
Melting Point (Solidus)	1341K
Melting Point (Liquidus)	1360K
Specific Gravity	8.9
Coefficient of Thermal Expansion (293K to 573K)	17.3 × 10 <sup>-6</sup> /K
Thermal Conductivity	197W/m/K
Electrical Resistivity	3.67 × 10 <sup>-2</sup> μ · m
Electrical Conductivity	47%IACS
Modulus of Elasticity (Tension)	127kN/mm <sup>2</sup>
Modulus of Rigidity	48kN/mm <sup>2</sup>

本表に示した曲げ加工性の評価結果は，90°曲げおよび180°曲げによるものである。さらに写真1に，CAC60を180°密着曲げした試験片の外観および断面状況を示す。本合金は，90°曲げはもちろん，もっとも厳しい180°密着曲げでも，Good Way(曲げ軸が圧延方向に直角)およびBad Way(曲げ軸が圧延方向に平行)の両方向とも，割れは発生せず，優れた加工性を示している。このことにより，端子の設計自由度拡大が可能となる。

CAC60の曲げ加工性が優れている理由の一つは，曲げ加工性を阻害するSnあるいはMg添加量を，耐応力緩和特性を向上させるのに必要な最少量にまで抑えていることにある。耐応力緩和特性の詳細については2.4章で述べることにする。本合金の曲げ加工性が優れている理由のもう一つは，熱処理工程において，結晶粒度および結晶方位を制御していることにある。以上の理由により，優れた耐応力緩和特性および曲げ加工性，さらに高

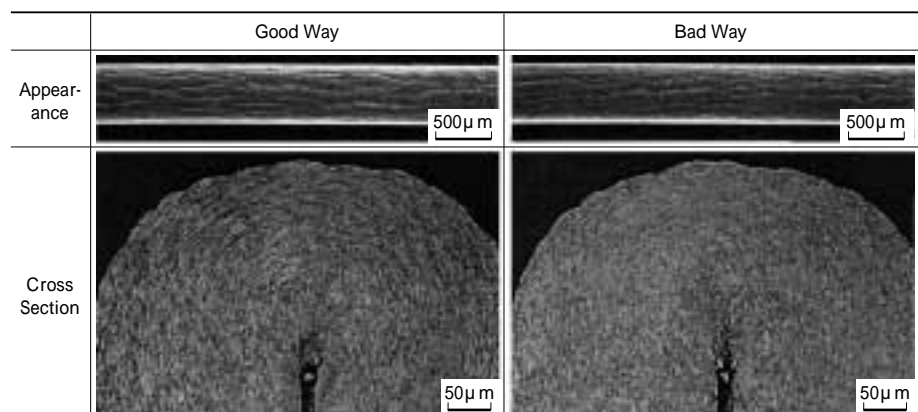
第3表 CAC60および比較合金の機械的性質，導電率代表値および曲げ加工性

Table 3 Typical mechanical properties, electrical conductivity and bend formability of CAC60 and other alloys

Alloy	Nominal Composition wt%	Yield Strength N/mm <sup>2</sup>	Tensile Strength N/mm <sup>2</sup>	Elongation %	Hardness Hv	Elec. Cond. %IACS	V-Bending R/T		U-Bending (R/T=0)	
							Good Way	Bad Way	Good Way	Bad Way
CAC60	Cu-1.8Ni-0.4Si-1.1Zn-0.1Sn-0.01Mg	580	650	13	200	47	0	0	No Crack	No Crack
C70250	Cu-3Ni-0.65Si-0.15Mg	530	680	10 min.	-	40	1.5	1.25	Crack	Crack
Cu-Ni-Si-Sn	Cu-2Ni-0.5Si-1Zn-0.5Sn	590	640	13	195	40	0	0	Crack	Crack
C52100	Cu-8Sn-0.1P	550	620	31	200	12	0.5	1	Crack	Crack
C17410	Cu-0.3Be-0.5Co	610	720	10 min.	-	45	1	2	Crack	Crack

写真1 CAC60の密着曲げ試験片の外観および断面状況

Photo 1 Surfaces and cross sections of U-bent (R/T=0) samples of CAC60



強度を兼備させることが可能となった。

### 2.3 耐応力緩和特性

#### 2.3.1 試験結果

CAC60 および比較合金の耐応力緩和特性，すなわち各温度で1000時間保持後の残存応力の測定結果を第2図に示す。試験方法は，EMAS-3003の片持梁ブロック式に準じた。本合金は，C70250 および C17410 と同等の特性を有している。1000時間保持後の残存応力が70%になる温度を使用上限温度とすれば，CAC60は453K(180)が使用上限温度となる。Cu-Ni-Si-Sn系市販合金は433K(160)，C52100は413K(140)となる。CAC60は，このように優れた耐応力緩和特性を有しており，端子小型化にともなう初期接触力の低減要求にこたえとともに，エンジンルームからの熱影響にも耐えうる。

#### 2.3.2 考察

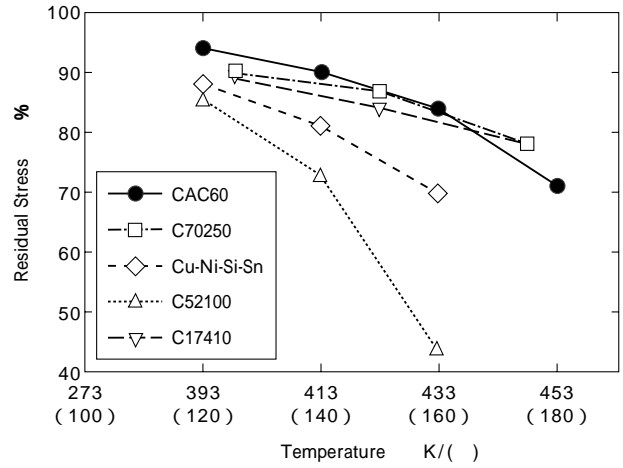
##### 1) Mg, Sn 添加の効果

CAC60の耐応力緩和特性が優れる理由を以下に考察する。溶媒原子(この場合，Cu)に対して原子半径が大きい元素が添加されると，耐応力緩和特性が向上することが知られている<sup>4)</sup>。SnおよびMgは原子半径が大きいので，このような効果が期待される。

応力緩和現象はクリープ変形の種類であり，原子レベルで論じると，原子の拡散と転位の移動との両方が関与している<sup>5)</sup>。まず拡散について考察する。拡散は，原子が原子空孔を媒介にジャンプすることにより起こる<sup>6)</sup>。いっぽう，半径が大きい原子は空孔との結合エネルギーが大きいことが知られている<sup>7)</sup>。SnおよびMg原子が空孔と結合した状況を模式的に表わしたのが第3図(a)である。SnおよびMg原子は，空孔の容積を小さくするため，原子のジャンプを妨げている。

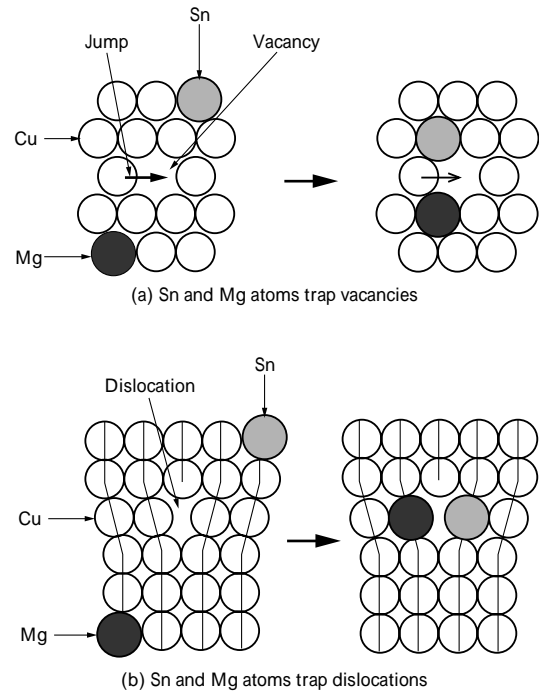
次に，転位の移動について考察する。溶媒原子との原子半径差が大きい溶質原子は転位との相互作用が大きい<sup>8)</sup>，Sn，Mgなどの原子は転位の周囲に集まりコ Cottrell 雰囲気を形成する。この状況を模式的に表わしたのが第3図(b)である。転位はこの雰囲気を引きずったまま移動しなければならず，移動の抵抗が大きくなる。

写真2に，CAC60およびMg, Snを含まない合金についてのTEM観察結果を示す。CAC60の転位周囲の歪



第2図 CAC60 および比較合金の耐応力緩和特性(それぞれ，各温度で1000時間保持)

Fig. 2 Stress relaxation behaviors of CAC60 and other alloys(Each sample was held at each temperature for 1000 hours)



第3図 耐応力緩和特性へのSnおよびMgの相乗効果

Fig. 3 Mechanism of Sn and Mg synergetic effect on stress relaxation resistance

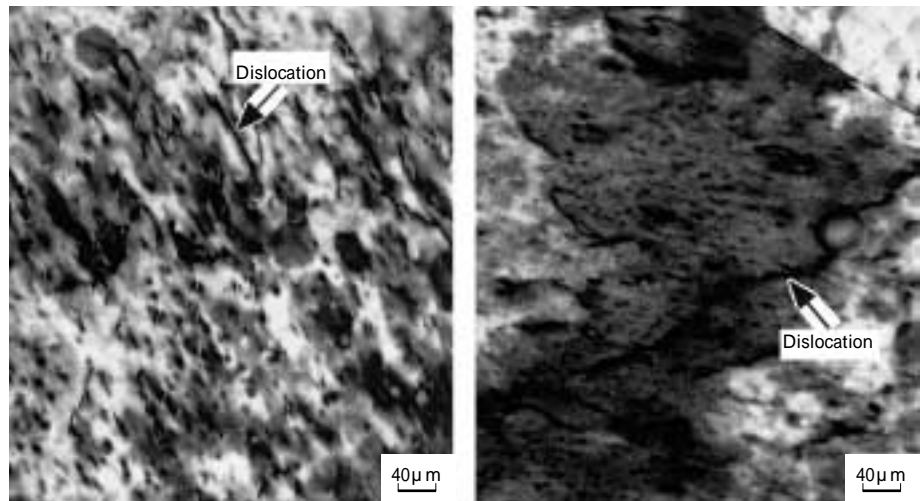


写真2 CAC60 および Sn, Mg を含まない合金のTEM組織

Photo 2 TEM structures of CAC60 and the alloy without Sn and Mg

(a) CAC60 with small amounts of Sn and Mg

(b) Alloy without Sn and Mg

第4表 Sn, Mgの空孔, 転位トラップ機構の計算結果まとめ

Table 4 Summary of calculated results about trapping vacancies and dislocations by Sn and Mg atoms

Item Element	Atomic Content	Vacancy Content	Dislocation Density nm/nm <sup>3</sup>	Average Interval of Disloc. Trap nm	Burgers Vector of Cu nm
Sn	$5.3 \times 10^{-4}$ ( $10^{-5}$ )	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$2.2 \times 10^5$ ( $2.6 \times 10^1$ )	$2.6 \times 10^{-1}$
Mg	$2.6 \times 10^{-4}$ ( $10^{-5}$ )			$4.5 \times 10^5$ ( $2.6 \times 10^1$ )	

みが, Mg, Sn を含まない合金の歪みより大きい様子がうかがえる。これは Mg および Sn が転位の周囲に集まりコトレル雰囲気形成している可能性を示すものである。

### 2) Mg, Sn 添加量の検討

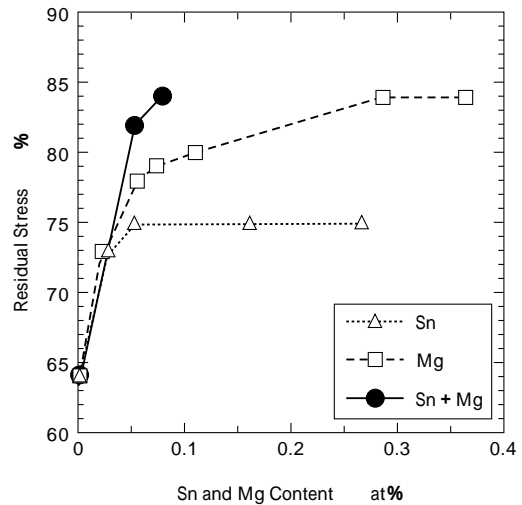
以上, 耐力緩和特性に対して原子半径の大きな元素添加が有効な理由を述べたが, 添加量の妥当性について考察してみる。1) 項の機構によれば, Sn および Mg の添加量は転位および空孔をトラップするのに十分な量であれば良い。製品での空孔濃度は, 製造工程の熱処理での平衡濃度が凍結されると考えると, 空孔の形成エネルギー<sup>9)</sup>より  $10^{-5}$  オーダーの濃度となる。CAC60 の Sn および Mg 添加量を原子濃度に換算すると, それぞれ  $5.3 \times 10^{-4}$  および  $2.6 \times 10^{-4}$  であり, 空孔濃度より1オーダー高い。実際には空孔と結合しない原子もあるはずで, 正確にはこれらとの平衡定数により論じるべきであるが, 10分の1程度の原子が空孔と結合すれば十分な効果があるといえる。

いっぽう, TEM 観察結果より, 転位密度は概算  $10^{-6}$  nm/nm<sup>3</sup> と見積られる。Mg 原子すべてが転位を均等間隔でトラップしたとすると, その間隔は  $4.5 \times 10^{-5}$  nm で Cu のバーガス・ベクトル ( $2.6 \times 10^{-1}$  nm)<sup>10)</sup> の  $1.7 \times 10^{-4}$  倍である。つまり, Mg 原子の  $5.9 \times 10^3$  個に1個が転位をトラップすれば, その間隔はバーガス・ベクトルの大きさに等しくなる。Sn 原子についても同様の計算をすると, その間隔は  $2.2 \times 10^{-5}$  nm となお短い。以上の計算結果を第4表にまとめた。

### 3) Sn, Mg 組合せの効果

本合金系で, Sn と Mg の添加量 (at%) と 433K (160) で 1000 時間保持後の残存応力との関係を第4図に示す。Sn 単独および Mg 単独添加より Sn と Mg 同時添加が相乗効果を発揮することが明らかである。この理由については, 以下のように推定している。

原子単独での効果は, 1) で述べたように, 弾性的相互作用の寸法効果によって説明されるが, 溶質原子の組合せの効果については電気的相互作用が重要な役割をもつと考える。この点に関して, 金属が凝集することの理由の一つとして, 静電引力の存在が考えられている<sup>11)</sup>。これに遡って Pauling は, 金属結合も共有結合と同様に, 最近隣接原子間の結合の網構造によりなっているという理論を提唱している<sup>12)</sup>。さらに, 2種の原子が凝集する力の指標として, 電気陰性度を導入している<sup>13)</sup>。すなわち, 電気陰性度の差が大きいほど, 両原子は引きつけられる。本合金の添加元素の場合, Sn の電気陰性度は 1.8, Mg のそれは 1.2 と, Cu に添加しうる元素の中では比較的その差が大きい組合せである。さらに, 銅中において Mg と Sn は化合物 (Cu<sub>4</sub>SnMg) を形成することが知られている<sup>14)</sup>。これらの事実から, Sn と Mg とは互い



第4図 Sn, Mg 含有量と残存応力との関係 (433K, 1000 時間後)

Fig. 4 Relation between residual stress and Sn, Mg content (After held at 433K for 1000 hours)

に引きつけられやすい傾向にあるといえる。このため第3図に示すように, 空孔あるいは転位を挟んで両原子が対をなしている可能性が高い。対をなすことによって, 1) 項で説明した空孔あるいは転位をトラップする力が一層強くなり, 耐力緩和特性が飛躍的に向上すると考える。

むすび=Cu-Ni-Si 系合金に微量の Sn および Mg を同時添加することにより, 優れた曲げ加工性と耐力緩和特性を両立させることに成功した。本開発合金 CAC60 は, 高強度と良好な導電率をも兼ね備えており, 自動車分野の端子小型化にともなう要求にこたえる合金である。さらに産業機器・家電分野においては, りん青銅が主としてもちいられているが, 温度センサなど高温にさらされる端子は, 高い耐力緩和特性および導電率が必要とされており, 本合金の適用が有望である。

### 参考文献

- 1) SAE and USCAR : Standard for Automotive Electrical Connection Systems, (1997).
- 2) Olin Corporation : Olin Alloy C7025 Engineering Guide, (1992)
- 3) Brush Wellman Inc. : Connector Design Guide, (1989).
- 4) E. Shapio et al. : E. Kula and V. Weiss Eds., Plenum Publishing, (1982), p.331.
- 5) 日本金属学会 : 金属便覧, 改訂5版, (1990), p.393.
- 6) 日本金属学会 : 金属便覧, 改訂5版, (1990), p.136.
- 7) R. R. Hasiguti : J. Phys. Soc. Japan, Vol.21(1966), p.1223.
- 8) A. H. Cottrell et al. : Phil. Mag., Vol.44 (1953), p.1064.
- 9) Peterson et al. : J. Nucl. Materials, Vol.69/70 (1978).
- 10) 日本金属学会 : 金属データブック, 改訂3版, (1993), p.37.
- 11) A. H. Cottrell : Introduction to the modern theory of metals, (1988)
- 12) L. Pauling : Phys. Rev., Vol.54 (1938), p.899.
- 13) L. Pauling : The nature of the chemical bond, Cornell University Press, (1960).
- 14) P. A. Ainsworth et al. : Metals Technology, Vol.1(1974), p.385.