

(論文)

耐力緩和特性を強化した端子用銅合金CAC5

New Copper Alloy, CAC5, with Excellent Stress Relaxation Resistance for Automotive Electrical Connectors



野村幸矢*¹(工博)
Dr. Koya NOMURA

Many studies have been made of the Cu-Ni-Sn-P alloy system to develop a copper alloy for automotive electrical connectors because the scraps of the alloys are recyclable in the automotive electronics market. One remaining issue is that of controlling stress relaxation resistance in this alloy system. We have studied the effect of each alloying element on the stress relaxation resistance. The Cu-Ni-P alloy exhibits a higher resistance than either the Cu-Ni alloy or Cu-P alloy. This is probably because pairs that are formed between P and Ni atoms cause a drag force on moving dislocations. Annealing the P containing Cu based alloy for stabilization has improved the stress relaxation resistance. The result indicates that P, segregated at dislocations, decreases the density of mobile dislocations. A suitable combination of these effects enables the copper alloy, CAC5, to be used for automotive connectors even after long exposure to a high temperature environment.

まえがき＝電子・電気機器の小形化および多機能化、高性能化により、機器内部の実装密度が上がり続けている。これに伴いコネクタにも小形化が要求されている。コネクタの小形化ニーズに応える上で最も重要な要素は、コネクタ内部で電気接点を形成する導電性ばねの性能である。車載環境で銅合金ばねを使用した場合、室温より高い温度にさらされて応力緩和現象が進行し、ばね保持力低下が発生する。このことから、応力緩和現象に対する高い抵抗を持つ端子用銅合金のニーズが年々高まっていた。

筆者らは、従来から銅合金に使用されていたNi, Sn, Pなどの元素を用い、最適配合と熱処理の組合せで耐力緩和特性を現在の車載環境要求レベルにマッチさせた銅合金CAC5を開発した。本稿では、これらの添加元素が耐力緩和特性向上に寄与する機構について報告する。

1. 端子における応力緩和現象

図1に代表的な箱形端子メス側の正面および断面模式

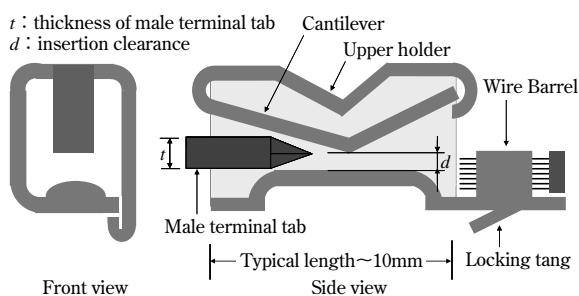


図1 端子断面図

Fig. 1 Cross section shape of female terminal

図を示す。ハウジング内にこれらの端子が複数個配列されたものがコネクタである。図の例では銅板をプレス打抜き、曲げ加工を施して箱形に成形する。使用環境や目的に応じて、銅板表面にははずや金などの金属被覆が施されている。

端子を集約してコネクタとして使用する際の最も重要な機能は、ばね接触部の接触圧（以下、接圧という）を長期間にわたって維持し、ばね接触部とオス端子タブとの間の接触抵抗を低く安定維持することである。

しかしながら、メス側端子にオスタブが挿入された状況（図1）のように、ばね接触部の変位（図1では d ）が一定の状況であってもばね接圧が時間とともに低下する現象が生じる。これは、接圧を発揮するばね内部の応力低下が原因で起こり、その主な加速因子は温度と初期状態の応力の大きさである。図1の例では、使用前のクリアランス d の値が時間経過とともに増大し、オスタブの厚さ t に近づいていく現象である。この現象は応力緩和現象と呼ばれており、自動車用コネクタのように高温の環境下で使用される場合はとくに留意を要する現象である。

接触抵抗を低く安定した値に維持するためには、この応力緩和現象に対する抵抗を高める必要がある。接触抵抗 R_c は簡便に $R_c \approx \rho \sqrt{\frac{H}{F_N}}$ と表現される。ここで ρ は表面構成物質の電気伝導度、 F_N は接点を押しつける垂直抗力（接圧力）、 H は表面の硬さである。図1の例では、オス端子タブ厚さ t 、メス端子の挿入クリアランスを d 、ばね定数を k とすると、近似的に $F_N = -k(d-t)$ と表現される。

応力緩和特性の試験方法はASTM E328やEMAS3003、

*¹アルミ・銅事業部門 技術部

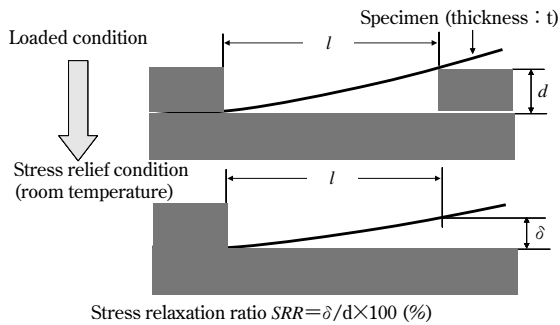


図2 片持ばり式耐力緩和特性測定方式

Fig. 2 Schematic illustration of cantilever stress relaxation test

日本伸銅協会技術標準⁷⁾(以下、JCBA-T309という)に規格化されている。接圧の変化を直接測定する方法もあるが、多くの場合は、ばね接触部の初期たわみ変位に対する永久たわみ変位の比率を応力緩和率として算出している。図2に最も一般的な片持ばり方式の応力緩和特性試験方法を示す。板厚 t 、片持ばりのたわみから求めたヤング率 E 、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ の銅合金試験片を対象に、スパン長 l の部分にスペーサなどで d の大きさのたわみ変位を与えて加熱を行う。代表的な試験条件は150℃で1,000時間である。合金開発などで加速試験を行う場合は180℃で24時間とすることもある。試験片の取付けに際しては、最表面の最大応力が耐力の80%相当になるよう l 、 d の配置を決める⁷⁾。この供試材を所定の加熱時間後に取出し、スペーサなどを取去ったときの永久たわみ変位 δ が応力緩和分の変化であり、応力緩和率 $SRR(\%)$ は $SRR = \frac{\delta}{d} \times 100$ で定義される。この応力緩和率 SRR が小さいほど耐力緩和特性に優れており、ばねとしての性能が優れていることになる。

初期状態では梁のたわみ変位に永久たわみ変位 δ は存在せず、オスタブを引抜けば梁のたわみは弾性により元の状態へ戻る。しかし、応力緩和が進行するとオスタブを引抜いても元の状態へは戻らず、永久たわみ変位として残る。これは、梁のたわみ変位に比例する力を発揮するばねとしての弾性性能の劣化であり、この永久たわみ変位を応力換算したものが応力緩和量である。

2. CAC5合金開発の経緯

ベリリウム銅などの時効硬化型合金は優れた応力緩和特性を有するが、車載用途ではリサイクル性に優れることに加えて簡単かつ大量に製造できる銅合金が求められる。この分野で広く使用されてきた黄銅、あるいは主に欧州車で使用されるりん青銅などの銅合金では近年の応力緩和特性のニーズに対応できなくなってきた^{1), 2)}。

そこで当社では、Ni, P, Snを主要元素とする合金で耐力緩和特性を高める技術の開発に着手した。このような配合はSnめっき、とくにNi下地めっきを施して耐熱性を高めたSnめっき銅板のリサイクルスクラップをそのまま溶解・再利用でき、省資源化に寄与できる。耐力緩和特性、機械的特性および導電性がバランスするように上記主要元素を最適化した合金がCAC5である。代表組成はCu-0.8wt%Ni-1.2wt%Sn-0.07wt%Pである。

3. CAC5添加元素が応力緩和現象に及ぼす効果

3.1 耐力緩和特性への影響因子

銅合金へのSn添加は車載要求レベルには達しないものの耐力緩和特性は向上する。CuとSnの原子半径比が大きいことから、コトレル雰囲気を形成し転位を固着するためと理解されている³⁾。さらに、Ni添加により耐力緩和特性を向上させる試行錯誤を繰返すうちに、NiとPの添加量の配分が特性発現に重要であることが判明した。CAC5のように応力緩和率が小さい場合には、室温と車載環境に近い温度(200℃)の両方で降伏点が現れ、さらにセレーションが現れることが判明した。Ni, Pの配合比を変えた場合の各温度における応力-ひずみ関係を図3に示す。なお、降伏点とセレーションが明瞭に見えるように完全に再結晶したときの応力-ひずみ曲線で示す。図中の応力緩和率は最終製品状態での値である。同量のSnに対してNi, P添加量とそれらの比率がある範囲内で耐力緩和特性が向上する。この現象の発見に基づき、Sn, Ni, Pの添加が応力緩和特性へ与える影響を調査した。

3.2 実験方法

99.99%CuとCu-1.5%Ni, Cu-1.5%Sn, Cu-0.75%Ni-0.75%Sn合金、およびこれらに0.14%Pを添加した合金を溶製した。以後、Pを含まない合金をP無添加合金、Pを含む合金をP添加合金と呼ぶ。%表記はいずれも原子%である。鑄造後に均質化処理を行い、50%冷間圧延に続いて650℃で5 minの焼鈍を施した。この条件では、いずれの合金においても焼鈍後は再結晶組織となり、結晶粒径は約10 μm であった。焼鈍後の試料をさらに40%冷間圧延し、一部の試料は300℃で30s低温焼鈍を行った。

650℃で5 min焼鈍後の試料から薄膜試料を作製し、加速電圧200kVにてTEM観察を行った。導電率はシグマテスタを用いた10点測定の前平均値とした。

また、各試料から平行部が20'x6''x0.25' mmの板状肩付き引張試験片を圧延方向と平行に切出した。これらの試験片を対象に初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ にて20~250℃の温度範囲で引張試験を行った。さらに、圧延方向に平行にスパン長30mmの試験片を作製し、JCBA-T309⁷⁾に基づく片持ばり方式の応力緩和試験を行った。試験片には室温の0.2%耐力の80%相当表面応力が作用するよう初期たわみを与え、180℃窒素雰囲気中に24h保持した後、永久たわみ変位を測定して応力緩和率を求めた。

3.3 実験結果

3.3.1 強度と導電率

表1にP無添加合金とP添加合金の機械的特性と導電率を示す。P添加合金の測定結果を括弧内に示す。純CuへのSn添加による固溶強化量はNiを添加した場合と比べて大きく、NiとSnを複合添加したときは中間値となっている。また純Cuおよび3種類の合金へのP添加により耐力が増加している。伸びは、NiおよびSn添加により低減するが、Ni添加の方がSn添加より低下が大きく、Ni, Snの複合添加ではその中間の値となっている。P無添加合金の導電率はSnおよびNiの添加量の増加とともに

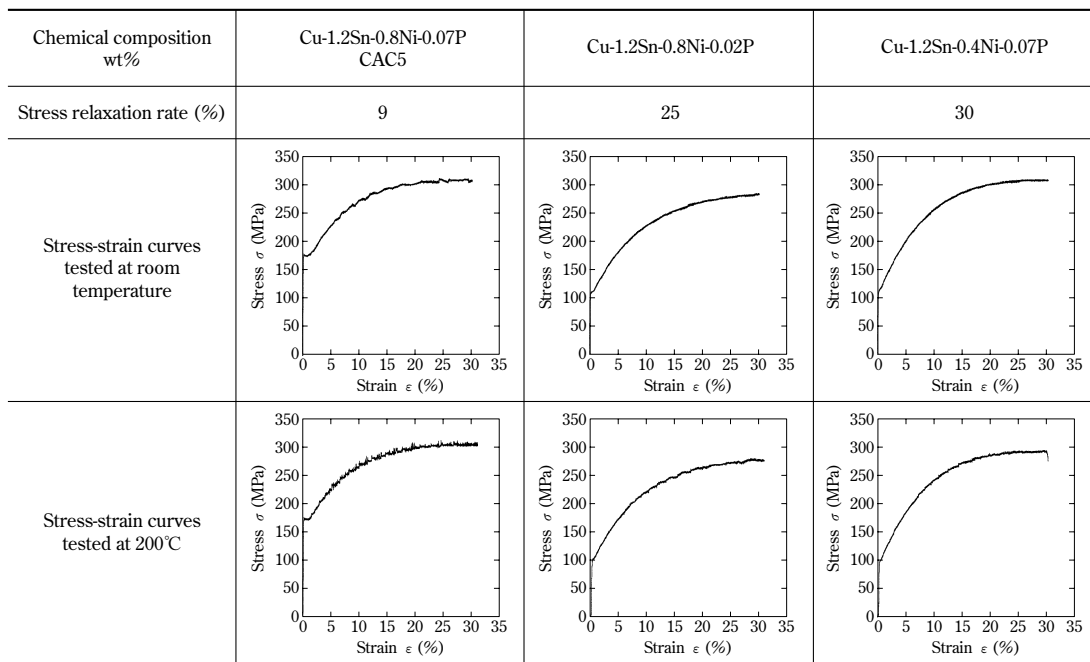


図3 CAC5および類似組成合金の応力緩和率と応力-ひずみ曲線の関係

Fig. 3 Relationships between stress relaxation rates and stress-strain curves for annealed CAC5 and similar composition alloys, tested at room temperature and 200°C

表1 供試材の機械的特性と導電率

Table 1 Mechanical properties and electrical conductivity of specimens

Specimen	0.2% proof stress (MPa)	Elongation (%)	Electrical conductivity (%IACS)
Cu-(0.14P)	150 (290)	10 (8)	100 (65)
Cu-1.5Ni-(0.14P)	350 (380)	4 (4)	48 (41)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.14P)	370 (410)	6 (6)	36 (33)
Cu-1.5Sn-(0.14P)	410 (470)	8 (8)	28 (25)

に低下する。Cuの比抵抗へのSnの単位濃度当たりの寄与は $2.8 \times 10^{-8} \Omega m$ であり、Niのそれ $1.2 \times 10^{-8} \Omega m$ に比べ大きく⁸⁾、これらの値を用いて推定されるP無添加合金の導電率の値は表1に示す実験値とほぼ一致した。これらの合金にPを添加することにより導電率は低下する。

TEMによる金属組織観察結果から、NiとPを同時に含む合金でのみ直径約15nmの球状粒子が観察された(図4)。エネルギー分散型元素分析と制限視野回折像の解析の結果、これらの粒子は $Ni_{12}P_5$ 金属間化合物であることが判明した。導電率測定とNi、PのCu比抵抗値への寄与から $Ni_{12}P_5$ 相の体積分率を見積ると約0.002となり、添加した0.14%Pのうち約1/3が析出相に使われていると見積られる。この $Ni_{12}P_5$ 粒子の体積分率が小さいこと、またそのサイズが比較的粗大であることを考え合せると、 $Ni_{12}P_5$ 粒子の強度への寄与は小さいと考えられる。

FleischerやFriedelによる固溶強化理論によると、2元系の固溶強化合金において、臨界せん断応力の増加分 τ_m は溶質原子濃度 c と母相原子に対する溶質原子の原子半径比 ϵ に依存し、次式のように表される^{10), 11)}。

$$\tau_m \propto |\epsilon| c^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

Cuに対するSnおよびNiの原子半径比はそれぞれ、+13.8%、-2.3%であり¹²⁾、Snの原子半径比はNiのそれより大きい。したがって、Snの添加量が多くなると固溶強化量が大きくなる表1の結果が理解できる。ま

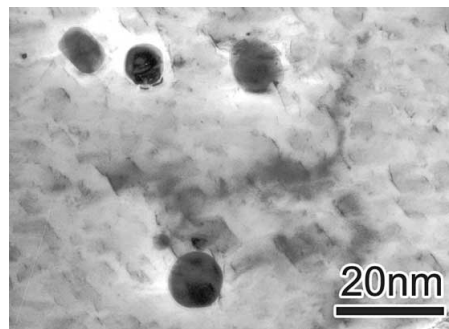


図4 圧延前のCu-1.5Ni-0.14P合金のTEM像

Fig. 4 TEM image of $Ni_{12}P_5$ particles in Cu-1.5Ni-0.14P alloy before cold rolling by 40% reduction

た、Cuに対するPの原子半径比は-14.8%と大きく¹²⁾、P添加による強度の向上は主としてPによる固溶強化と考えられる。

3.3.2 応力緩和特性

P無添加合金、P添加合金の応力緩和率を表2に示す。表中左欄括弧内が各供試材へのP添加量、中欄と右欄の括弧内がP添加合金の応力緩和率である。中欄は冷間圧延材そのままの、右欄は冷間圧延材に300°Cで30秒の焼鈍を施した後の応力緩和率を示す。中欄内で比較すると、純CuへのNiの単独添加は応力緩和率にほとんど影響を与えないが、Sn添加またはNi、Sn複合添加は応力緩和率を低下させる。純銅およびNi添加合金へPを添加すると応力緩和率が大きく低下する。Sn単独添加合金にPを添加しても応力緩和率は変化しない。添加元素の影響に関しては右欄内の傾向も中欄とほぼ同様である。中欄と右欄を比較すると、焼鈍後はいずれの組成でも応力緩和率が低下しているが、Pを添加しない場合は焼鈍前後での差は小さい。Pを添加した場合は焼鈍後の応力緩和率が焼鈍前に比べて小さくなる。

応力緩和現象は比較的短距離の転位運動によるクリー

表 2 供試材の最終焼鈍前後の応力緩和率

Table 2 Stress relaxation rate of specimens before and after annealing at 300°C for 30s, tested at 180°C for 24h

Specimen	Stress relaxation rate (%)	
	Before annealing	After annealing
Cu-(0.14P)	50 (34)	45 (32)
Cu-1.5Ni-(0.14P)	45 (20)	42 (16)
Cu-0.75Ni-0.75Sn-(0.14P)	28 (23)	26 (15)
Cu-1.5Sn-(0.14P)	23 (23)	20 (18)

ブ現象と考えられており¹³⁾、転位易動度に大きな影響を受ける。一般に、固溶原子によるコトレル雰囲気形成されると転位易動度は低下し、このとき、応力-ひずみ曲線上にしばしばセレーションが発生することが知られている^{14, 15)}。図3で示したようなセレーションは固溶Sn, Ni, Pによって形成されたコトレル雰囲気によるものと考えられる。そのためこれらの試験材でも応力-ひずみ曲線上にセレーションが発生することが期待される。そこで、各合金の冷間圧延材を対象に180°Cにおける引張試験を行った。得られた結果を図5, 図6に示す。Niだけを含む合金ではセレーションは観察されず、Snが含まれるとセレーションが発生し、Sn添加量が増加するとセレーションの応力振幅が大きくなっている。一方、CuにPを添加してもセレーションは認められず、またCu-Sn合金にPを添加してもセレーションの応力振幅はほとんど変化していない。ところが、NiとPが同時に存在する場合にはセレーションが観察される。したがって、Sn添加およびNiとP複合添加による耐応力緩和特性の向上は、コトレル雰囲気形成により転位運動への粘性抵抗が増加したことによると理解することができる。

3.4 考察

3.4.1 NiおよびSnの効果

3.3.2で述べたように、純CuにNiを添加しても応力緩和率はほとんど変化せず、Sn添加により応力緩和特性が向上する。これは、Cu-Ni合金では180°Cにおける引張試験にてセレーションが観察されなかった一方で、Cu-Sn合金ではセレーションが認められた事実より、コトレル雰囲気形成による転位運動への粘性抵抗の寄与によると理解できる。コトレル雰囲気による転位の引きずり抵抗 τ は次式のように与えられる¹⁶⁾。

$$\tau = \frac{\alpha A^2 c v}{b D k T \Omega} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 α は定数、 Ω は溶質1原子当たりの体積、 b はバーガスベクトルの大きさ、 c は溶質濃度、 D は溶質原子の拡散定数、 v は可動転位速度、 k はボルツマン定数、 T は温度である。また、 A は次式で与えられる。

$$A = \frac{4(1+\nu)}{3(1-\nu)} G b \epsilon R^3 \dots\dots\dots (3)$$

ν はポアソン比、 R は溶質原子の半径、 G は剛性率、 ϵ は塑性ひずみである。式(2), (3)によれば、 τ は v , c , ϵ , D に依存する。

応力緩和試験中に緩和する試験片長手に平行な応力 $\Delta\sigma$ は、ヤング率 E 、たわみによる塑性ひずみ ϵ を用いて次式によって表される。

$$\Delta\sigma = E \epsilon \dots\dots\dots (4)$$

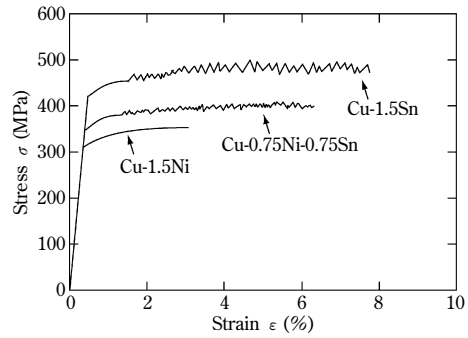


図 5 Pを添加しない供試材の180°C保持時の応力-ひずみ曲線
Fig. 5 Stress-strain curves of specimens tested at 180°C

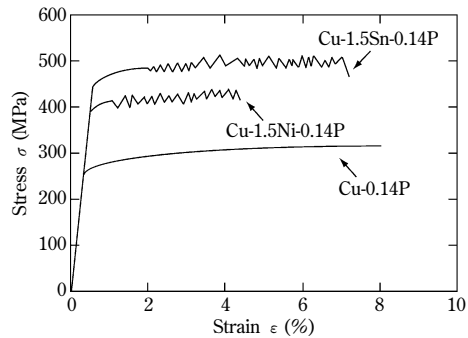


図 6 Pを添加した供試材の180°C保持時の応力-ひずみ曲線
Fig. 6 Stress-strain curves of specimens tested at 180°C

ここで、初期たわみ変位を与える応力と永久たわみ変位を与えるために必要な応力を計算し、その差分から $\Delta\sigma$ を求めた。各合金の応力-ひずみ曲線の弾性領域の傾きから $E=128\text{GPa}$ とした。これらの値より平均塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を求め、 $\dot{\epsilon} = \rho b v$ の関係より v を概算した。ここで、初期転位密度 ρ はいずれの合金においても等しいと仮定して $\rho=10^{15}\text{m}^{-2}$ とし、バーガスベクトルの大きさ $b=2.6 \times 10^{-10}\text{m}$ を用いた。その結果、可動転位速度 v は合金の種類に関係なく 10^{-16}ms^{-1} 程度となった。

Cu-Ni合金とCu-Sn合金の引きずり粘性抵抗を比較すると、上記の v 値、式(2), (3)に $\nu=0.33$, $G=5.2 \times 10^{10}\text{Pa}$, SnおよびNiの原子半径 $R=1.41 \times 10^{-10}\text{m}$, $1.25 \times 10^{-10}\text{m}$ ¹²⁾, 式(1)の原子半径比 ϵ を用いて、Cu-Ni合金, Cu-Sn合金において、 $A=1.37 \times 10^{-30}\text{Nm}^2$, $1.14 \times 10^{-29}\text{Nm}^2$ を得る。これらの値、Cu中のSnとNiの180°Cにおける拡散定数 $D=2.31 \times 10^{-27}\text{m}^2\text{s}^{-1}$, $1.65 \times 10^{-31}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ^{2), 12)}, $\alpha=4$, $c=0.015$, $k=1.38 \times 10^{-23}\text{JK}^{-1}$ 、上記の b から、180°Cにおいて、Cu-Sn合金では $\tau=1.1 \times 10^{33}\text{Pa}$ 、Cu-Ni合金では $\tau=3.4 \times 10^{36}\text{Pa}$ となり、Cu-Ni合金の方が引きずり粘性抵抗が大きい。一方、可動転位の速度 v は次式(5)で示す臨界速度 v_0 より小さいときだけコトレル雰囲気形成される¹⁷⁾。

$$v \leq v_0 \equiv \frac{3+2\sqrt{2}}{2} \frac{AD}{kTb^2} \dots\dots\dots (5)$$

式(5)から、Cu-Sn合金, Cu-Ni合金における v_0 は、180°Cでそれぞれ $1.8 \times 10^{-16}\text{ms}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-21}\text{ms}^{-1}$ と見積られる。式(4)より得られる $v \approx 10^{-16}\text{ms}^{-1}$ と比較すると、Cu-Sn合金ではほぼ同程度の値となっているのに対して、Cu-Ni合金において v_0 の値は大幅に小さくなっている。このことから、Cu-Sn合金においては溶質Sn原子によるコッ

トレル雰囲気形成され、転位運動に対する抵抗をもたらしているのに対し、Cu-Ni合金においてはコッレル雰囲気形成されていないと推察される。このような大きな差がつく理由は、Cu中のSnがNiに比べてはるかに拡散しやすい点にある。Snは移動していく可動転位と同じオーダの速度で拡散するため、相互作用する機会がほとんど動かないNiに比べてはるかに多い。

以上のことから、180°CにおいてCu-Ni合金では溶質Ni原子は転位運動への引きずり抵抗とはならず、耐力緩和特性改善への寄与は小さいと理解できる。一方Cu-Sn合金においては、溶質Sn原子によるコッレル雰囲気形成され、耐力緩和率が減少したと結論される。

図5に見られるように、Snの添加量を増加させるとセレーシヨンの応力振幅が大きくなる。Russell¹⁸⁾によると、セレーシヨンの応力振幅は溶質濃度に比例する。また式(2)より、コッレル雰囲気による転位の引きずり抵抗は溶質濃度に比例する。したがって、Sn添加量を増加させると転位の粘性抵抗が大きくなり、その結果、耐力緩和特性が向上すると理解される。

3.4.2 Pの効果

CuにPを添加した場合、耐力緩和特性は若干向上するが、セレーシヨンが認められない(図6)。前述と同様にCu-P合金における v_0 値を見積った。 $A=6.42 \times 10^{-30} \text{ Nm}^2$ 、Cu中のPの180°Cにおける拡散定数 $D=6.33 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁾、上述で用いた b, k から、180°Cにおいて $v_0=2.8 \times 10^{-12} \text{ ms}^{-1}$ が得られた。この値は上述の $v \approx 10^{-16} \text{ ms}^{-1}$ より大きい。したがって、Cu-P合金では180°CにおいてP原子によるコッレル雰囲気形成されていると判断できる。しかし、Cu-P合金において $\tau=2.7 \times 10^{28} \text{ Pa}$ となり、Cu-Sn合金の $\tau=1.1 \times 10^{33} \text{ Pa}$ に比べて非常に小さい。このことより、P原子の与える転位への引きずり抵抗は非常に小さく、P原子が転位と共に移動していると推定される。これが事実であれば、Cu-P合金を180°Cより低い温度で引張試験を行ったとき、応力-ひずみ曲線上にセレーシヨンが現れると予想される。そこでCu-0.14%P合金を50, 100°Cで引張試験を行ったが、応力-ひずみ曲線上にセレーシヨンは発生しなかった。これはP添加量が小さいためと考えられることから、P添加量を増加させたCu-1.5%P合金を用いて50, 100, 180°Cの各温度で引張試験を行った。得られた応力-ひずみ曲線を図7に示す。50°Cおよび180°Cではセレーシヨンは

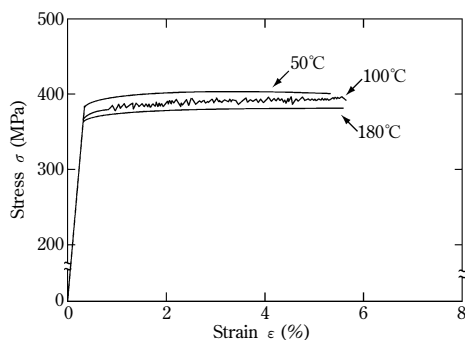


図7 1.5Pのみ添加した供試材の応力-ひずみ曲線
Fig. 7 Stress-strain curves for Cu-1.5P alloy, tested at 50, 100 and 180°C

観察されず、100°Cにおいてのみセレーシヨンが発生した。180°CではP原子は可動転位より早く拡散するが、温度を低下させていくとP原子と転位の相互作用の機会が増えてセレーシヨンが現れる。さらに温度を下げていくと拡散速度が低下して転位付近に雰囲気を作る機会が減り、セレーシヨンは現れなくなるものと考えられる。引きずり抵抗が小さいため、Pの添加による耐力緩和特性改善への寄与は小さいといえる。

CuにNiとPを単独添加しても耐力緩和特性に大きな影響を与えない(表2)。ところがCu中にNiとPが同時に存在することにより耐力緩和特性が著しく向上し、また応力-ひずみ曲線上にはセレーシヨンが観察される(図5)。Cu中においてNiとPは種々の化合物を形成することが知られており¹⁹⁾、3.3節で述べたように、本合金においても Ni_{12}P_5 析出物を形成していた。したがって、Cu中においてPとNiは親和力が大きく、転位と共に運動するP原子と固溶Ni原子が化学的親和力によって転位運動への抵抗となっていると考えられる²⁰⁾。析出物は動き出した転位線の抵抗源になり得るが、この時点で耐力緩和は始まっているため、本合金においては析出物の耐力緩和特性向上への寄与はないと考えられる。

3.4.3 最終熱処理工程の効果

P無添加合金では、40%圧延後に300°Cで30sの焼鈍を施しても耐力緩和特性にはあまり大きな向上は見られない。一方、P添加合金の場合は明らかに向上する(表2)。上述のように、耐力緩和現象は短距離の転位運動によるクリープ現象であるため¹³⁾、耐力緩和特性は可動転位密度に大きく依存すると考えることができる。Pは300°CにおいてNi, Snに比べて D が大きく、またCuに対する原子半径比 ϵ も大きいことから、焼鈍中にP原子による転位固着が起こっていると推定される。固溶型Al-Mg合金において、Mgによって転位が固着されると応力-ひずみ曲線上に降伏点が現れることが報告されている²¹⁾。そこで、焼鈍前後のP添加合金を用いて180°Cで引張試験を行った。一例としてCu-1.5%Ni-0.14%P合金の焼鈍前後の応力-ひずみ曲線を図8に示す。焼鈍を行った試料では降伏点が観察されるのに対して、焼鈍前の試料では観察されない。したがって、短時間の焼鈍中にP原子による転位固着が生じて可動転位数が減少するため、耐力緩和特性が向上すると理解される。

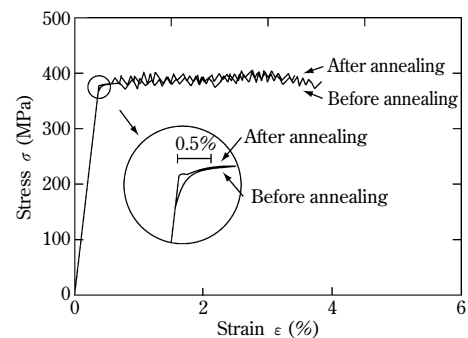


図8 Cu-Ni-P合金の最終低温焼鈍前後の180°C応力-ひずみ曲線
Fig. 8 Stress-strain curves for Cu-1.5Ni-0.14P alloy before and after annealing at 300°C for 30s, tested at 180°C

3.4.4 要約

- (a) CuへのSn添加による耐応力緩和特性向上は、コントロール雰囲気での転位の引きずり抵抗が増加するため生じる。
- (b) CuへのNiとPの複合添加は耐応力緩和特性を飛躍的に向上させる。これは、Pと、Pとの親和力が大きいNiが対となって転位を固着し、大きな引きずり抵抗をもたらすためと考えることができる。
- (c) Pを添加したCu合金は低温焼鈍により耐応力緩和特性が向上する。これは、焼鈍によるP原子の転位固着と可動転位密度減少と考えられる。

むすび＝固溶強化型Cu-Ni-Sn-P系合金で耐応力緩和特性が高まる理由を考察するため、各固溶元素が転位引きずり抵抗に与える影響を調査した。NiとPが複合添加された場合はとくに引きずり抵抗が増大した。最終の短時間低温焼鈍でとくに応力緩和率が低下する理由として、固溶Pの転位への固着による可動転位密度減少を推定した。これらの知見を実生産プロセスに適用し、最適化することによってCAC5合金を開発することができた。ベリリウム銅やコルソン系銅合金のように時効析出などの熱処理が不要でありながら、これら合金と同レベルの耐応力緩和特性を付与することに成功した。

今後、さらに素材の力を生かした合金の開発を進め、高度化するニーズに応じていく所存である。

参考文献

- 1) M. Nishihata et al. Bull. Insti. Metals. 1993, (32), p.334-336.
- 2) A. Sugawara et al. Materia Japan. 1998, (37), p.271-273.
- 3) T. Ogura. J. JCBRA. 1999, (38), p.274-280.
- 4) T. Usami et al. J. JCBRA. 2001, (40), p.294-300.
- 5) M. Mizuno et al. J. JCBRA. 1999, (38), p.291-297.
- 6) K. Nomura. J. JRICu. 2002, (41), p.192-196.
- 7) Standard methods for stress-relaxation test for materials and structures, (Japan Copper and Brass Research Association, 2001).
- 8) S. Komatsu. J. JRICu. 2002, (41), p.1-9.
- 9) M. Murayama et al. J. Electron Mater. 2006, (35), p.1787-1792.
- 10) R. L. Fleischer. Acta Metall. 1963, (11), p.203-209.
- 11) J. Friedel. Dislocation. New York, Pergamon Press, 1964, p.378-384.
- 12) Japan Institute of Metals. Kinzoku data book, Maruzen, 2004.
- 13) E. Sato et al. J. JILM. 2005, (55), p.604-609.
- 14) R. Monzen et al. Mater. Sci. Eng. 483-484, 2008, p.427-432.
- 15) C. Watanabe et al. J. Mater. Sci. 2008, (43), p.813-819.
- 16) S. Takeushi. Phil. Mag. 1979, (40), p.65-75.
- 17) H. Yoshinaga et al. Phil. Mag. 1970, (22), p.1351-1365.
- 18) M. C. Chen et al. Metall. Mater. Trans. A. 1994, (27A), p.1691-1694.
- 19) Y. Yamamoto et al. J. JRICu. 2006, (45), p.153-157.
- 20) 日本金属学会編. 講座・現代の金属学 材料編4 鉄鋼材料. 1985, p.193-195.
- 21) R. Horiuchi et al. J. Japan Inst. Metals. 1965, (29), p.85-92.