

(論文)

# 端子用Cu-(Ni, Co)-P系合金の強度と導電率に及ぼす時効条件の影響

## Effect of Aging Conditions on Hardness and Electrical Conductivity in Cu-(Ni,Co)-P Alloys for Connectors



宍戸久郎\*1  
Hisao SHISHIDO



有賀康博\*1(工博)  
Dr. Yasuhiro ARUGA



隅野裕也\*2  
Yuya SUMINO

The influence of the aging conditions on hardness, electrical conductivity and precipitation behavior in Cu-0.4mass%Ni-0.1mass%P (Cu-Ni-P) and Cu-0.4mass%Co-0.1mass%P (Cu-Co-P) alloys have been studied. The Cu-Ni-P alloy, when aged at 350°C for 10<sup>6</sup>s, exhibited a greater hardness and electrical conductivity than when aged at 500°C for 10<sup>4</sup>s. This alloy also exhibited a higher density with smaller precipitates after aging at 350°C for 10<sup>6</sup>s than after aging at 500°C for 10<sup>4</sup>s. On the other hand, these tendencies were reversed in the Cu-Co-P alloy. These precipitation behaviors can be explained on the basis of the temperature dependency of supersaturation.

まえがき=カーナビやETC, エアバッグをはじめとする自動車保安部品の標準装備化などにより電装品の高集積化が進み, 自動車用端子の小形化が進展している。また, エンジンルームに近い高温環境下での長時間使用に対する信頼性(耐応力緩和特性)も要求されている。このため, 端子用銅合金には従来以上の強度や導電率に加えて, 十分な耐応力緩和特性が求められている。

従来, 端子用銅合金としては, Cu-Fe-P合金やCu-Ni-Si系合金が広く使用されてきた。しかし, Cu-Fe-P合金では耐応力緩和特性が低く, 高温での信頼性に乏しい。一方, Cu-Ni-Si系合金は良好な耐応力緩和特性および高強度が得られるものの, 導電率が40%IACS程度であり, 高導電率化には限界がある。そこで, 強度, 導電率, および耐応力緩和特性においてバランスに優れたりん化合物の析出を利用したCu-(Ni, Co)-P系合金が注目されている。

Cu-(Ni, Co)-P系合金のうち, Cu-Ni-P系合金は高強度であるが導電率が比較的低く, 逆にCu-Co-P系合金は高導電率であるが強度が比較的低いと報告されている<sup>1)</sup>。また, Cu-Ni-P系合金については従来から析出物に関する研究<sup>2)~4)</sup>が数多くなされているが, Cu-Co-P系合金に関する報告<sup>5)</sup>は少なく, 析出挙動についての詳細は不明な点が多い。

そこで, Cu-Ni-P系合金およびCu-Co-P系合金を対象に種々の時効条件の特性を調査し, また析出物分散状態との関係を調査したのでその概要を報告する。

### 1. 実験方法

Cu-0.40mass%Ni-0.10mass%P合金(Cu-Ni-P合金)およびCu-0.40mass%Co-0.10mass%P合金(Cu-Co-P合金)の

鋳塊を大気炉で溶製して950°Cで均熱処理を行った後, 板厚0.6mmまで熱間および冷間圧延を行った。さらに950°Cで1.8×10<sup>3</sup>s(30min)の溶体化処理を行って水冷した。熱間圧延時に生成した析出物は, 溶体化処理により完全に溶解しており, 結晶粒径は約300μmであった。

続いて, 昇温速度50°C/hにて300~650°Cの種々の温度まで昇温し, 7.2×10<sup>3</sup>s(2hr)保持する等時時効処理を行った。また350°Cと500°Cにおいては, 時効時間の影響も調査するため, 0.5°C/hの昇温速度にて昇温し, 10<sup>4</sup>s~10<sup>6</sup>s(約3h~12day)保持する等温時効処理を行った。

時効処理後の試料に対しては, その導電率およびマイクロビッカース硬さ(荷重500gf)を測定し, 併せて透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて析出物半径の評価と析出相の同定を行った。また, 大谷らの熱力学データ<sup>6), 7)</sup>を用い, 状態図計算ソフト「Pandat」によって析出相の種類, および平衡固溶量を推定した。「Pandat」を用いた各相の自由エネルギーの計算値を比較することにより, 安定な析出相の同定, およびマトリックスのNi, Co, P元素の固溶量の上限値の推測が可能となった。

### 2. 実験結果

#### 2.1 等時時効処理後の硬さおよび導電率

Cu-Ni-P合金およびCu-Co-P合金を対象に, 7.2×10<sup>3</sup>s(2h)の等時時効処理における導電率と時効温度の関係を調べた(図1(a))。Cu-Ni-P合金は, 450°Cに導電率のピークが存在する一方, Cu-Co-P合金では高温になるほど導電率が高くなっている。等時時効処理後の導電率は, 450°C以下ではCu-Ni-P合金が高く, 500°C以上ではCu-Co-P合金の方が高い。

\*1 技術開発本部 材料研究所 \*2 アルミ・銅事業部門 長府製造所 銅板工場

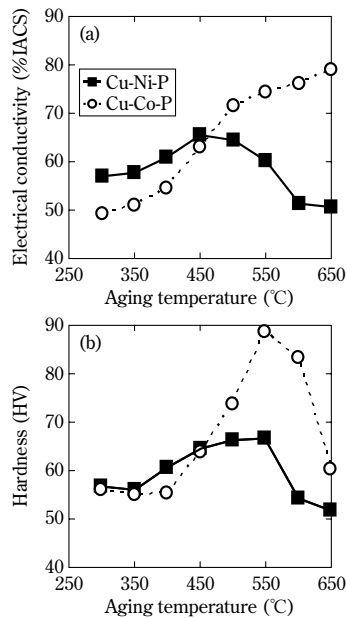


図1 等時時効処理における(a)導電率および(b)硬さの変化  
Fig. 1 Variation of (a) electrical conductivity and (b) hardness in aging with temperature for 7.2Ks

一方、硬さと時効温度の関係を調べた結果では、図1(b)に示すように、Cu-Ni-P合金、Cu-Co-P合金ともに時効温度550°Cで最も硬化する。また300~450°Cの時効温度ではCu-Ni-P合金がより硬化し、500°C~650°Cの時効温度ではCu-Co-P合金の方がより硬化する。

以上の等時時効処理の結果から、硬さのピークはともに550°Cであるものの、その前後の温度においては硬さの温度依存性は大きく異なる。そこで以下では、比較的低温の350°C、および比較的高温の500°Cの条件で等温時効処理を行い、各温度域での特性変化を詳細に調査した。

## 2.2 等温時効処理後の硬さおよび導電率

まず、Cu-Ni-P合金を対象に、350°Cおよび500°Cの等温時効処理における導電率、硬さと時効時間の関係を調べた(図2)。時効温度350°C、500°Cのいずれも、 $10^4$ s~ $10^6$ sの時効時間では時効時間が長いほど導電率、硬さともに高い。また、比較的低温・長時間の350°C、 $10^6$ s時効温度の方が、比較的高温・短時間の500°Cで $10^4$ s時効温度よりも導電率、硬さともに高い。

Cu-Co-P合金に対しても同様に、350°Cおよび500°Cの等温時効処理における導電率および硬さを調べた(図3)。時効温度350°C、500°Cともに、 $10^4$ s~ $10^6$ sの時効時間では、時効時間が長いほど導電率は高くなる。硬さは、350°C時効温度では時効時間が長いほど硬化するが、500°C時効温度では $10^5$ s(約30h)で硬さがピークとなった。また、比較的低温・長時間の350°Cで $10^6$ s時効温度の方が、比較的高温・短時間の500°Cで $10^4$ s時効温度よりも導電率、硬さともに高く、Cu-Ni-P合金とは逆の傾向を示した。

一般的に、低温・長時間の時効処理によって微細な析出物が高密度に分散し、硬さが高くなるが期待される。Cu-Ni-P合金ではまさしく、低温・長時間条件で硬さが高くなることが確認された。しかしCu-Co-P合金では、高

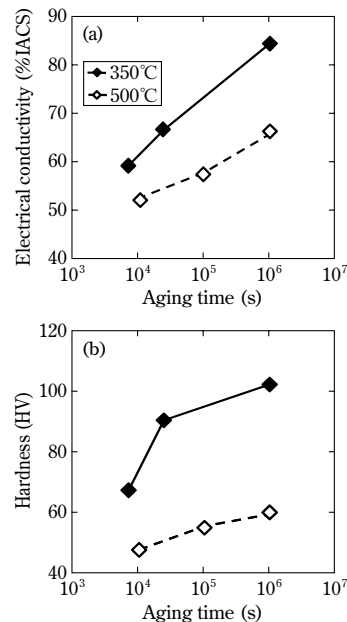


図2 Cu-Ni-P合金における350°Cまたは500°C等温時効処理における(a)導電率および(b)硬さの変化  
Fig. 2 Variation of (a) electrical conductivity and (b) hardness in aging with time at 350°C and 500°C in Cu-Ni-P alloy

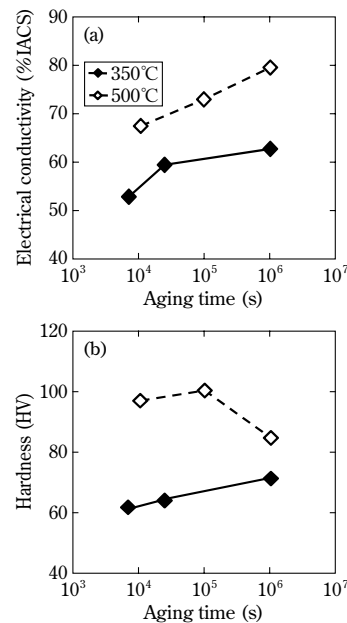


図3 Cu-Co-P合金における350°Cまたは500°C等温時効処理における(a)導電率および(b)硬さの変化  
Fig. 3 Variation of (a) electrical conductivity and (b) hardness in aging with time at 350°C and 500°C in Cu-Co-P alloy

温・短時間条件の方が硬さが高くなる現象が見出され、この原因を考察するため、析出物の分散状態をTEM観察によって調査した。

## 2.3 時効処理後のTEM観察組織

Cu-Ni-P合金およびCu-Co-P合金を時効処理した試料のTEM観察像を、それぞれ図4および図5に示す。時効条件は両合金とも、500°Cで $10^4$ sおよび $10^6$ s、350°Cで $10^6$ sとした。

Cu-Ni-P合金では比較的低温・長時間の350°Cで $10^6$ s(約12day)の時効条件の試料が析出物の半径は最も小さく、数密度が高いことが観察された。析出物が微細に高密度

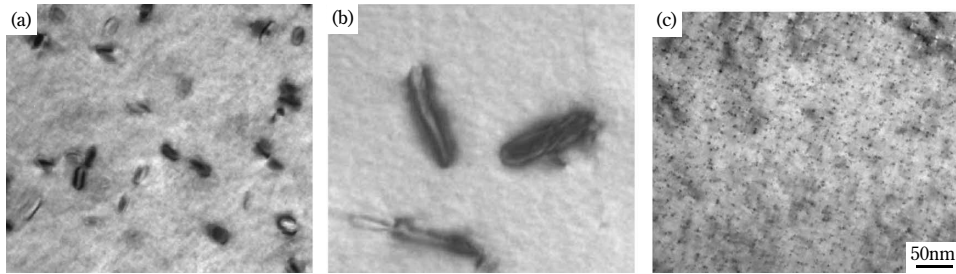


図4 Cu-Ni-P合金のTEM観察像(a)500°C, 10<sup>4</sup>s時効後, (b)500°C, 10<sup>6</sup>s時効後, (c)350°C, 10<sup>6</sup>s時効後  
Fig. 4 TEM images of Cu-Ni-P alloy aged at (a) 500°C for 10<sup>4</sup>s, (b) 500°C for 10<sup>6</sup>s, (c) 350°C for 10<sup>6</sup>s

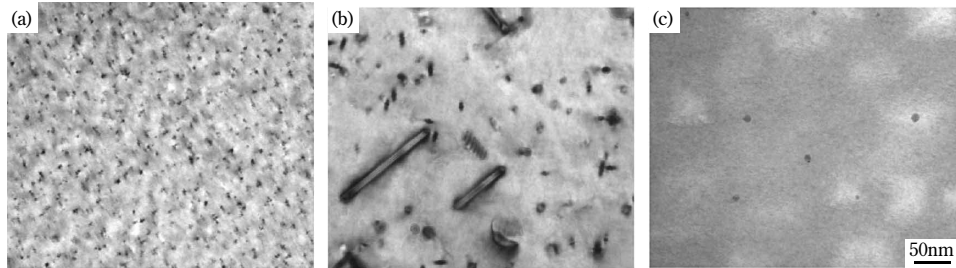


図5 Cu-Co-P合金のTEM観察像(a)500°C, 10<sup>4</sup>s時効後, (b)500°C, 10<sup>6</sup>s時効後, (c)350°C, 10<sup>6</sup>s時効後  
Fig. 5 TEM images of Cu-Co-P alloy aged at (a) 500°C for 10<sup>4</sup>s, (b) 500°C for 10<sup>6</sup>s, (c) 350°C for 10<sup>6</sup>s

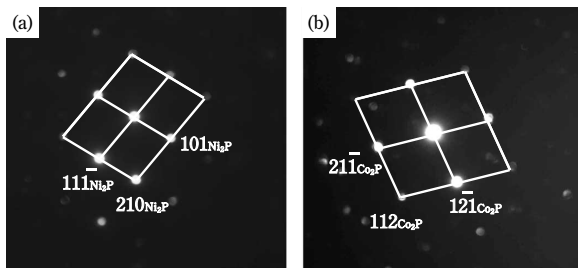


図6 500°C, 10<sup>6</sup>sの時効後における電子回折像<sup>6)</sup>  
Fig. 6 Diffraction pattern taken from {100} plane of Cu matrix with precipitates formed during ageing at 500°C for 10<sup>6</sup>s in (a) Cu-Ni-P and (b) Cu-Co-P alloys<sup>6)</sup>

に分散したため, Cu-Ni-P合金は比較的低温・長時間の時効条件の方が硬化量が大きくなったと推測される。

一方, Cu-Co-P合金では, 比較的高温・短時間の500°Cで10<sup>4</sup>sの時効条件で析出物半径が最も小さく, 析出物の数密度が多いことが観察された。このため, Cu-Ni-P合金とは異なり, 比較的高温・短時間の条件にて硬化量が大きいと推測される。また図5 (b) に示す500°Cで10<sup>6</sup>s (約12day) の時効処理後の試料では, 析出物が粗大化したと推察される板状の析出物が一部観察された。この組織変化のために, 500°Cで10<sup>6</sup>sの長時間時効条件での試料の硬さが, 10<sup>4</sup>sの短時間時効条件のそれよりも低くなったものと推測される。

上記の比較的高温 (500°C) で長時間 (10<sup>6</sup>s) 時効処理した両合金試料の電子回折像を図6<sup>5)</sup>に示す。観察された析出物は, Cu-Ni-P合金ではNi<sub>2</sub>P, Cu-Co-P合金ではCo<sub>2</sub>Pであると同定された。ちなみに, 350°C時効条件では, 析出物が微細なために析出物起因のパターンが検出できず, 相が同定できなかった。そこで, 計算状態図を用いて析出相を推定した。Cu-xNi-0.1PおよびCu-xCo-0.1P合金の縦断面状態図の計算結果をそれぞれ図7, 図8に示す。Cu-0.4Ni-0.1P合金では, 350°C, 500°Cともに平衡析出相はNi<sub>2</sub>Pと推定される。一方, Cu-0.4Co-0.1P合金では, 350°CでCo単体とCo<sub>2</sub>Pが, 500°CでCo<sub>2</sub>Pのみが析

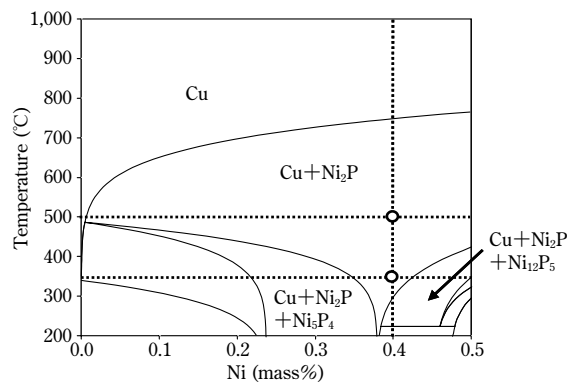


図7 Cu-xNi-0.1P合金の縦断面計算状態図  
Fig. 7 Vertical section of Cu-Ni-P system with P=0.1mass%

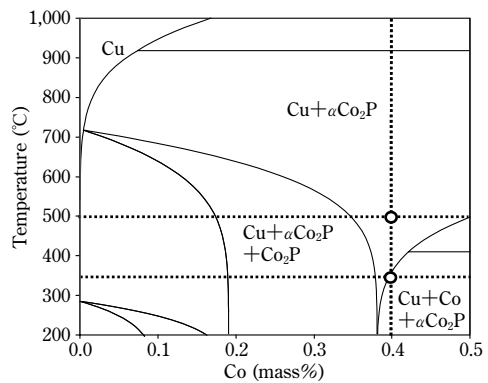


図8 Cu-xCo-0.1P合金の縦断面計算状態図  
Fig. 8 Vertical section of Cu-Co-P system with P=0.1mass%

出すると推察される。500°C時効条件において, 電子線回折による解析結果と計算状態図の平衡相が一致した。

### 3. 考察

#### 3.1 析出物数密度に及ぼす時効温度の影響

前章で述べたように, Cu-Ni-P合金は比較的低温・長時間の時効条件において, Cu-Co-P合金では比較的高温・短時間の時効条件において析出物が微細高密度に分散している。Orowan機構による析出強化を仮定すると, 析出

物数密度が多いほど転位の運動が妨げられるため強度が高くなると考えられる。つまり、同じ析出物体積率の場合、析出物が微細に分散しているほど高強度が期待できる。そこで、Cu-Ni-P合金とCu-Co-P合金で析出物の数密度および析出物の直径の温度依存性が異なる原因について、核生成および成長の観点から考察を行った。

古典熱力学の考え方では、析出物が生成することによって、化学的自由エネルギーが低下する効果と界面エネルギーが増加する効果が同時に生じ、臨界核生成サイズ以上の析出物のみが析出物として成長すると考えられている。また、核が成長するためには元素拡散による物質供給も必要と考えられている。このため、核生成速度  $I$  は下記の式 (1) に示すように、核生成のための活性化エネルギー  $\Delta G^*$  と拡散の活性化エネルギー  $Q$  によって表すことができる<sup>8)</sup>。この核生成速度  $I$  が大きいほど析出物の数密度が大きいことが知られている。

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $A$  は定数、 $\Delta G^*$  は核生成のための活性化エネルギー、 $Q$  は拡散の活性化エネルギー、 $R$  はボルツマン定数である。 $\Delta G^*$  が大きいほど、また拡散がしやすいほど核生成速度  $I$  が大きい。また過飽和固溶量が大きいほど、 $\Delta G^*$  は大きくなることが知られている。つまり、拡散係数および過飽和固溶量が大きいほど核生成速度  $I$  が大きい。

以下では、析出物の生成・成長は、析出物を構成する元素のうち、拡散が遅いNiまたはCoが律速すると仮定して考察した。図9にNiおよびCoの拡散係数<sup>9)</sup>の温度依存性を示す。300℃から650℃の温度範囲では、NiおよびCoの拡散係数はともに、高温ほど拡散係数が高くその傾きもほぼ同じである。また、同じ温度ではCoの拡散係数が大きい。

過飽和固溶量は、添加NiまたはCo量から平衡固溶量を減じた値とした。ここで、平衡固溶量はCALPAHD法により計算した値を用いた。過飽和固溶量の温度依存性を図10に示す。Cu-Ni-P合金では、300~450℃では大きな変化はないが、450℃以上の高温では急激に過飽和固溶量が低下する。一方Cu-Co-P合金では、360~650℃の温度範囲では過飽和固溶量はほとんど変化しない。

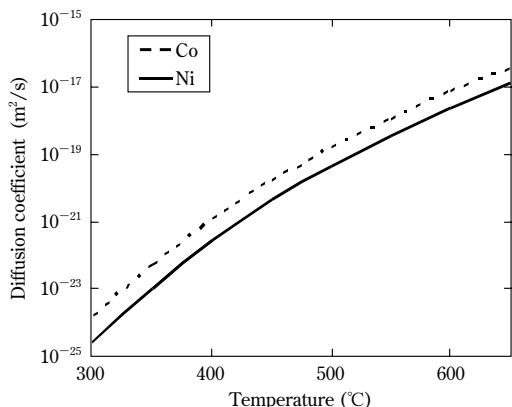


図9 Cu中のNiおよびCoの拡散係数の温度依存性  
Fig. 9 Diffusion coefficient of Ni and Co in Cu as function of temperature

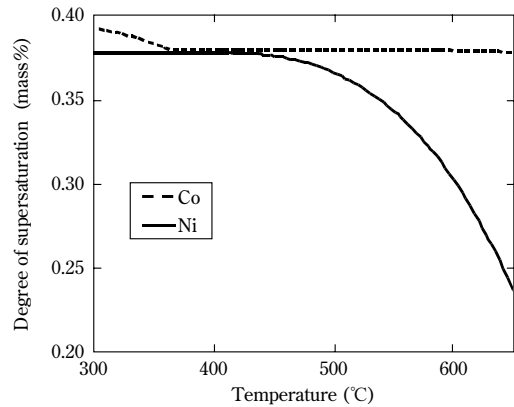


図10 計算により求めたNiまたはCoの過飽和固溶量の温度依存性  
Fig.10 Calculated supersaturation of Ni and Co as function of temperature

以上より、Cu-Ni-P合金では、拡散係数が小さくなる影響よりも過飽和固溶量が大きくなる影響が強いため、低温・長時間の350℃で10<sup>6</sup>sの時効条件の核生成速度  $I$  が大きく、析出物が高密度に分散したと推測される。一方、Cu-Co-P合金では、350℃と500℃では過飽和固溶量に大きな違いがなく高温ほど拡散係数が大きいため、高温・短時間の500℃で10<sup>4</sup>sの時効条件で核生成速度  $I$  が大きく析出物が高密度に分散したと推測される。

またCu-Co-P合金では、360℃以下では急激に過飽和固溶量が大きくなる。これは、360℃以下では単体Coが生成するためと推測されるが、単体Coの生成することと析出物の数密度との関係は不明であり、今後さらなる調査が必要である。

### 3.2 析出物直径に及ぼす時効温度の影響

古典熱力学の考え方では、析出物と母相の界面では局所的に平衡状態が保たれていると仮定して拡散方程式を解くと、析出物の成長速度は析出した割合  $y$  を用いて式 (2) のように表すことができる<sup>10)</sup>。

$$r \left( \frac{dr}{dt} \right) = D \left( \frac{C_0 - C_M}{C_p - C_M} \right) (1 - y) \dots\dots\dots (2)$$

また析出した割合  $y$  は、核生成速度と拡散係数と時間に依存する量であり、式 (3) で表すことができる<sup>10)</sup>。

$$y = 1 - \exp \left[ -\frac{16\sqrt{2}}{15} \pi D^{2/3} \left( \frac{C_0 - C_M}{C_p - C_M} \right) I t^{5/2} \right] \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $C_0$  は母相Cu中の溶質元素 (NiまたはCo) 濃度であり、添加量に相当する。 $C_p$  は析出物中の溶質元素濃度、 $C_M$  は析出物-母相界面における母相Cu中の平衡溶質元素濃度、 $D$  は拡散係数である。核生成速度  $I$  が大きいほど、また拡散係数  $D$  が小さいほど、析出物半径  $r$  が小さいことがわかる。

Cu-Ni-P合金では、350~650℃の温度域においては低温ほど核生成速度  $I$  が大きく、拡散係数  $D$  が小さい。このため、核生成速度および拡散による成長の両方の観点で、比較的低温 (350℃) で長時間 (10<sup>6</sup>s) の時効条件が、高温 (500℃) ・短時間 (10<sup>4</sup>s) よりも析出物半径が小さいと推測される。

一方、350~650℃の温度域のCu-Co-P合金では、低温ほど拡散係数  $D$  および核生成速度  $I$  が小さい。このため、Cu-Co-P合金の350~650℃の温度域では、核生成速

度  $I$  の影響が、拡散による成長促進の影響よりも大きく、比較的高温 (500°C) で短時間 (10<sup>4</sup>s) の時効条件の析出物半径が小さいと推測される。

以上の考察より、Cu-(Ni,Co)-P合金においては、合金成分設計や熱処理パターンを検討する際には、拡散係数に加えて、とくに過飽和固容量の温度依存性まで検討することが重要であることがわかった。この知見を生かして、従来以上の強度と導電率を兼備した銅合金の開発を進めていく。

**むすび**=端子・コネクタ，リードフレーム用の次世代銅合金として期待されている Cu-(Ni,Co)-P 系合金について析出挙動と強度・導電特性を調査し，以下の知見を得た。

- (1) Cu-Ni-P合金では比較的低温・長時間，Cu-Co-P合金では比較的高温・短時間の時効条件において，硬さ，導電率がともに高く，また析出物が微細高密度に分散する。
- (2) Cu-Ni-P合金とCu-Co-P合金における析出物挙動の違いは，過飽和固容量の温度依存性の違いが原

因と推測される。

今後も本析出物分散制御の知見を応用し，従来以上の強度と導電率を兼備した新合金開発と性能向上を進めていき，自動車用端子分野における，小型化ニーズに対応していく。

#### 参 考 文 献

- 1) 山本佳紀ほか. 工学技術研究誌 日立電線2000, Vol.19, p.85-90.
- 2) M. Murayama et al. J. Ele. Mater, 2006, Vol.35, p.1787-1792.
- 3) J. MIYAKE et al. Acta. Metall. Mater, 1992, Vol.40, p.733-741.
- 4) D. K. Crampton et al. Trans Action AIME, 1940, p.354-371.
- 5) 穴戸久郎ほか. 銅と銅合金, 2010, Vol.49, p.40-45.
- 6) 日野真志ほか. 第50回銅及び銅合金技術研究会講演大会講演概要集, 2010, p.5-6.
- 7) 小段貴裕ほか. 日本金属学会2012年春季講演大会DVD概要集, p.535.
- 8) 牧 正志ほか. 材料組織学: 朝倉書店, 1991, p.98-119.
- 9) 村田誠四郎. 金属データブック 改定4版 丸善株式会社, 2006, p.20-25.
- 10) 平野賢一. 合金の時効過程とその解釈, 日本熱処理技術協会, 1968, p.1-28.