

# 耐力力緩和特性に優れた Cu-Co-Si 合金の開発

## Development of a High Stress Relaxation Resistance Cu-Co-Si Alloy

秋谷 俊太<sup>\*1</sup>  
Shunta Akiya

檀上 翔一<sup>\*1</sup>  
Shoichi Danjo

磯松 岳己<sup>\*2</sup>  
Takemi Isomatsu

松尾 亮佑<sup>\*1</sup>  
Ryosuke Matsuo

江口 立彦<sup>\*1</sup>  
Tatsuhiko Eguchi

### 〈概要〉

電子機器の高電流化・小型化の進展に伴い、コネクタなどの電気接点材料の高強度化・高導電化が望まれている。本研究においては強度と導電率に加え、コネクタ材として重要な耐力力緩和特性を含めた諸特性のバランスに優れた銅合金を開発するために、Cu-Co-Si合金の強度と導電率及び耐力力緩和特性に及ぼすCo、Si濃度とSn、Mg添加の影響について調査した。Co、Siの高濃度化とSn、Mgの同時添加により諸特性のバランスを改善し、強度と導電率および耐力力緩和特性の優れたCu-Co-Si系合金を開発した。

### 1. はじめに

近年、車載用および電子デバイス用コネクタの小型化・軽薄化が著しいことに加え、ハイブリッド自動車や電気自動車、急速充電技術の普及、進歩により、自動車や電子デバイス内の電気回路は高電圧・高電流化している。そのためコネクタ用途の銅合金には、接続信頼性や抵抗発熱の抑制などの様々な観点から高い水準で機械的・電気的特性の両立が強く求められている。

従来、これまで機械的・電気的特性のバランスに優れた銅合金としてCu-Ni-Si系のいわゆるコルソン合金が用いられてきたが、特に次世代のコネクタでは導電率の向上の要求はコルソン合金の性能を超えつつある。そこで高強度・高導電性の銅合金として有望視されているCu-Co-Si合金に着目し、導電率・強度・曲げ加工性などの特性バランスの改善に取り組んできた<sup>1), 2)</sup>。

しかしながら、強度においては未だコルソン合金を超える水準には至っておらず更なる高強度化が望まれており、高強度化を図るにはコルソン合金での先行研究<sup>3)</sup>からCo、Siの高濃度化が有効視されている。加えてコネクタ用途では耐力力緩和特性が重要であるが、これまでのCu-Co-Si系合金の研究では耐力力緩和特性の向上に関する試みはなされていない。

一方、りん青銅とコルソン合金においては結晶粒が粗大化すると耐力力緩和特性が向上することが知られている<sup>4), 5)</sup>が、Cu-Co-Si系合金では良好な曲げ加工性ととの両立が困難であるとの報告がある<sup>2)</sup>。なお析出型合金であるコルソン合金ではこれまでの研究で、銅母相中に第二相として分散するNiSi化合物の増加や、微量のSnやMgの添加によっても耐力力緩和特性が向上することも知られている<sup>5), 6)</sup>。

そこで本研究では、強度と導電率および耐力力緩和特性のバランスに優れたCu-Co-Si系合金を開発(開発目標:引張強さ $\geq$

700 MPa, 導電率 $\geq$ 50%IACS, 応力緩和率(120°C × 1000時間)  $\leq$ 10%)するために、Co、Si濃度と微量のSn、Mg添加が諸特性へ及ぼす影響を明らかにし、特性バランスに優れた銅合金を開発したので報告する。

### 2. 実験方法

表1に示す組成を持つ銅合金を高周波炉を用いて大気中で溶解し、金型モールドへ鋳造した後、1273 Kで30 minの均質化熱処理、熱間圧延、面削、冷間圧延を施し、ソルトバスにて1148 ~ 1248 Kで30 sの溶体化熱処理を行い、速やかに水冷した。なお溶体化熱処理においては、参考文献7で述べられている各合金の溶体化曲線を参考に表2に示す温度で行った。次いでAr雰囲気下で798 Kでの2 hrの時効熱処理を行った後、冷間圧延(加工率  $Red. \geq 20\%$ )を行い板厚0.16 mmの薄板材とし、更にAr雰囲気下で673 Kでの30 minの低温焼鈍を行った。表2に実験方法を示す。

表1 供試材の化学組成  
Chemical compositions of the samples.

alloy	Elements						Cu
	Co	Si	Sn		Mg		
	mass%	mass%	mass%	at%	mass%	at%	
1	0.95	0.24	-	-	-	-	Bal.
2	0.95	0.24	0.15	0.08	-	-	Bal.
3	0.95	0.24	0.45	0.24	-	-	Bal.
4	0.95	0.24	-	-	0.10	0.26	Bal.
5	0.95	0.24	-	-	0.20	0.52	Bal.
6	0.95	0.24	0.15	0.08	0.10	0.26	Bal.
7	1.10	0.27	-	-	-	-	Bal.
8	1.10	0.27	0.15	0.08	0.10	0.26	Bal.
9	1.40	0.35	-	-	-	-	Bal.
10	1.40	0.35	0.15	0.08	0.10	0.26	Bal.

\*1 研究開発本部 自動車・エレクトロニクス研究所

\*2 電装エレクトロニクス統括部門 銅条・高機能材事業部門 生産改革部

表2 実験方法  
Experimental method.

工程	Alloy									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溶解鋳造	-									
均質化熱処理	1273 K × 30 min (大気雰囲気下)									
熱間圧延	-									
面削	-									
冷間圧延	Red. ≥ 90%									
溶体化熱処理	1148 K × 30 s					1198 K × 30 s		1248 K × 30 s		
時効熱処理	798 K × 2 hr (Ar雰囲気下)									
冷間圧延	Red. ≥ 20%									
低温焼鈍	673 K × 30 min (Ar雰囲気下)									

薄板材の組織を光学顕微鏡で観察し、更に電解研磨により薄膜化した後に透過型電子顕微鏡 (TEM) により微細組織を観察した。薄板材の引張強さ (圧延平行方向) は引張試験 (JIS Z 2241-13B号試験片, 圧延方向, クロスヘッド速度 10 mm/min), 導電率は四端子法 (測定端子長 100 mm) により測定した。また薄板材を幅 10 mm, 長さ 70 mm かつ圧延方向を長手方向にとり, 端面のバリが出ないように加工した短冊サンプルを作製し応力緩和試験片とした。応力緩和試験は日本伸銅協会技術標準 (JCBA) T309 (2004) の片持ちはりブロック式に準じ, 負

荷応力を 0.2% 耐力の 80% となるように図 1 に示した初期たわみ変位  $h_0$  を (1) 式に従って算出し, 保持温度  $T=393$  K で  $t=$  最大 1000 時間まで試験した。各時間の永久たわみ変位  $h_1$  を測定し, 応力緩和率は式 (2) 式より求めた。

$$h_0 = (\sigma \times L) / (1.5 \times E \times t) \tag{1}$$

$$\text{応力緩和率} = h_1/h_0 \times 100 \tag{2}$$

( $\sigma$ : 負荷応力,  $E$ : ヤング率,  $t$ : 板厚,  $L$ : スパン長さ)

### 3. 結果および考察

#### 3.1 強度と導電率に及ぼす合金組成の影響

表 1 に示す組成を持つ合金の薄板材を表 2 に示した実験方法で, 溶解鋳造から低温焼鈍の工程で作製した。作製した Alloy-1, 6, 7, 8, 9, 10 の低温焼鈍材の引張強さと導電率を測定した。図 2 はそれらを Co 濃度に対してプロットしたグラフである。

図 2 に示すように Co 濃度が高くなるほど低温焼鈍材の引張強さは上昇した。溶体化熱処理によって添加された Co と Si は全て母相に固溶しているため, 添加した Co, Si は全て析出強化に寄与できる理想状態である。強度の上昇は溶体化熱処理によって固溶した Co と Si 量の固溶量が多いほど, 時効熱処理で強度に寄与する微細析出物が多く生成するためと考えられる。また Sn および Mg の固溶強化によりわずかに強度が上昇した。

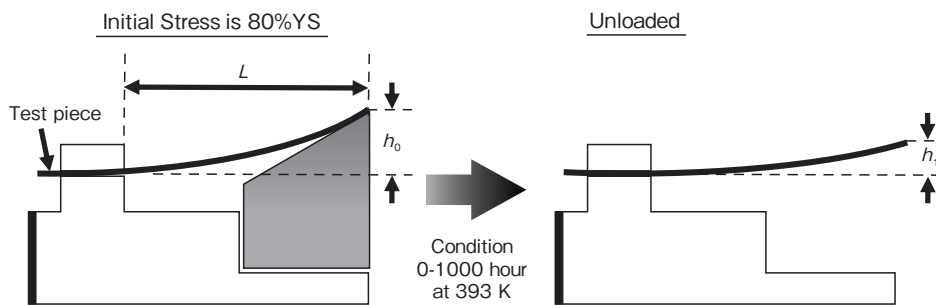


図 1 応力緩和試験の模式図  
Schematic illustration of stress relaxation test.

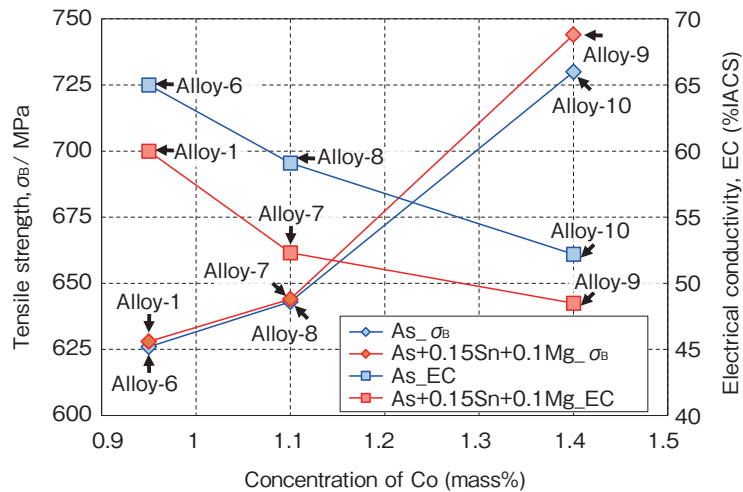


図 2 Co 濃度に対する低温焼鈍材の引張強さと導電率の変化  
Changes in tensile strength and electrical conductivity of the alloy-1, 6, 7, 8, 9 and 10 after annealing at 673 K with concentration of Co.

一方、Co, Si添加量が多いほど低温焼鈍材の導電率は低下した。時効熱処理後に銅母相に残留するCo, Si量が増えたためであると考えられ、更にSnおよびMgの添加により導電率は低下した。

3.2 ミクロ組織に及ぼす合金組成の影響

図3に低温焼鈍材の光学顕微鏡写真を示す。作製したサンプルの平均結晶粒径はおよそ10～20 μmであった。なお、それらにSnおよびMgを添加したAlloy-3, 8, 10もほぼ同等の結晶粒径であった。Cu-Co-Si合金と同様な析出型のCu-Ni-Si合金で

は、粒径範囲10～20 μmでは約2～4%の応力緩和率の差があることが報告<sup>5)</sup>されている。本実験材の耐応力緩和特性にも粒径差の影響があるものと推測されるが、影響は少ないものと見なし、粒径の影響は考慮しないこととした。

次に図4にAlloy-7, 9の低温焼鈍材のTEM明視野像を示す。Co, Si固溶量が多いほど時効熱処理で析出密度が増加しており、析出物はEDXスペクトルより約10 nmのCo-Si化合物が多数析出している様子が観察された。

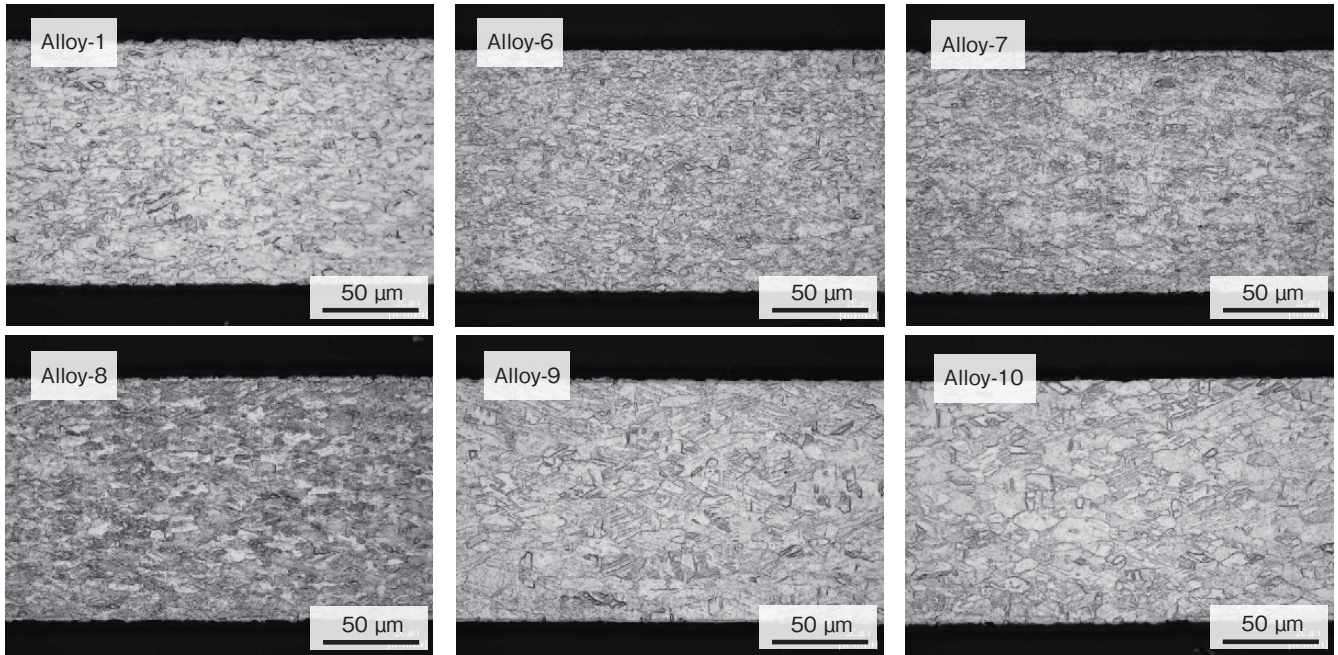


図3 低温焼鈍材の光学顕微鏡組織  
Optical microscope images of specimens.

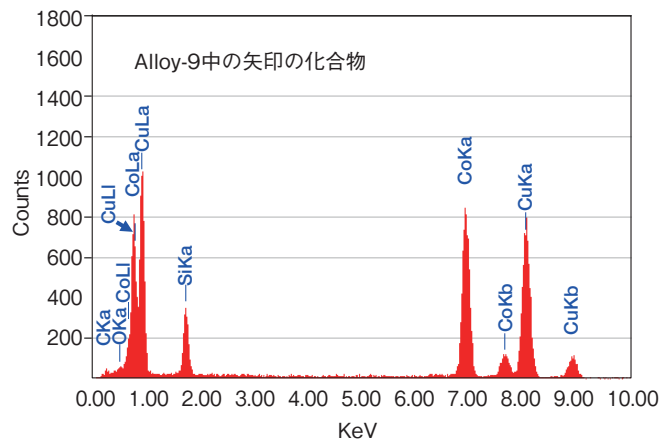
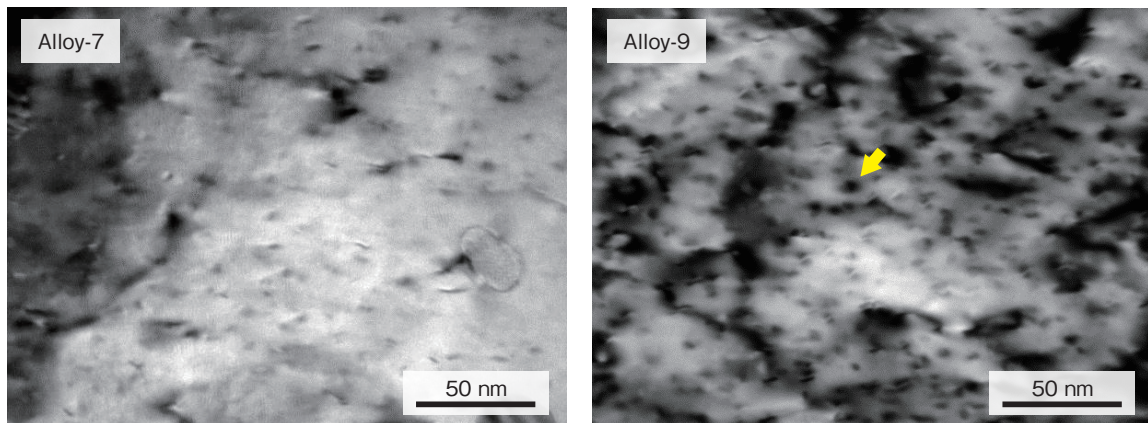


図4 低温焼鈍材のTEM明視野像とEDXスペクトル  
TEM bright field images of specimens and EDX spectrum of arrowed compound in Alloy-9.

### 3.3 耐応力緩和特性に及ぼすCo, Si濃度の影響

図5に Alloy-1, 7および9の低温焼鈍材の応力緩和試験の結果を示す。いずれの合金においても試験時間とともに応力緩和率は増加した。

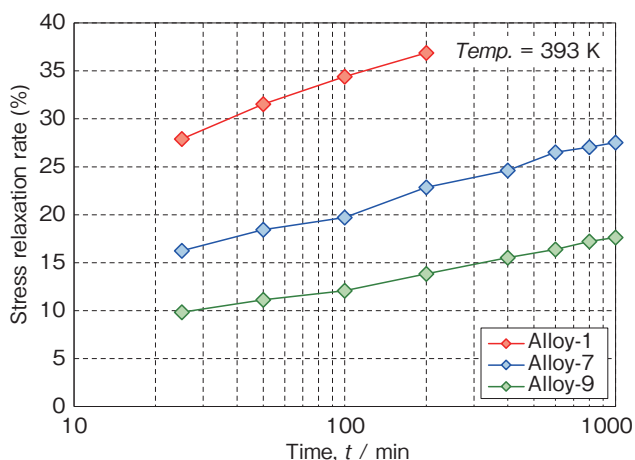


図5 Cu-Co-Si合金の応力緩和率の変化  
Stress relaxation rate of Cu-Co-Si alloy with testing time.

図6に Alloy-1, 7, 9のCo濃度に対して25, 100, 200時間の試験後の応力緩和率をプロットした。Co, Si濃度の増加とともに応力緩和率が低下した。これは、応力緩和現象が転位の移動によって生じるクリープ現象の一種<sup>6)</sup>であり、図4に示したとおり Alloy-7よりもCo濃度が高い Alloy-9は銅母相中に析出物がより高密度に生成したことで、図7に模式的に示したように析出物が転位運動をより阻害したために、耐応力緩和特性が向上したものと考えられる。

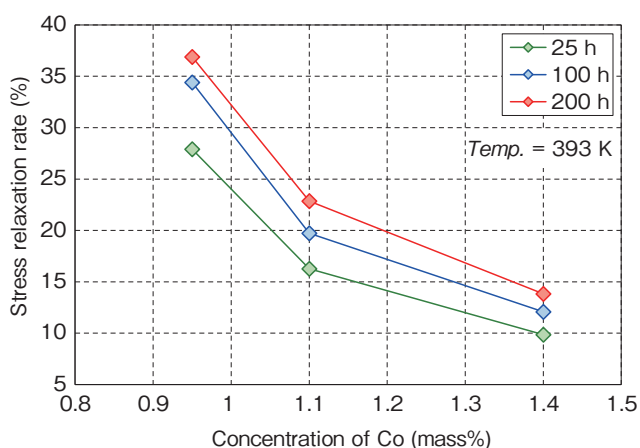


図6 Co濃度に対する応力緩和率の変化  
Stress relaxation rate after testing with concentration of Co.

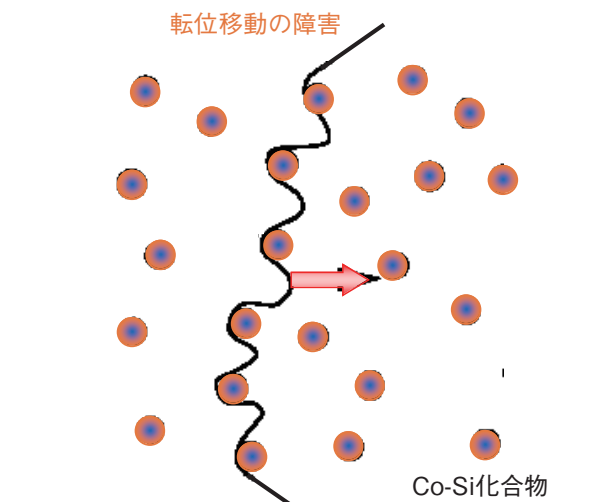


図7 Co-Si化合物による転位運動の阻害  
Schematic illustration of dislocation trapped by Co-Si compositions.

### 3.4 耐応力緩和特性に及ぼすSn, Mg添加の影響

図8に Alloy-2, 3, 4, 5および10の低温焼鈍材の応力緩和試験の結果を示す。

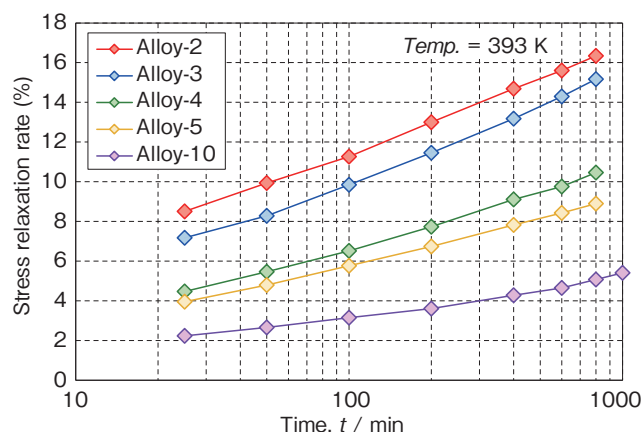


図8 応力緩和試験時間に対するSn, Mg無添加材の応力緩和率の変化  
Stress relaxation rate of Cu-Co-Si-Sn-Mg alloy with testing time.

図5の Alloy-1と図8の Alloy-2, 3, 4, 5を比較すると、Cu-Co-Si合金中にSnやMgを添加した方が応力緩和率が低下し耐応力緩和特性が向上した。図9にSn及びMg濃度に対して応力緩和試験200時間後の応力緩和率をプロットした。

Sn添加の場合には0.08at% (0.15mass%), Mg添加の場合には0.26at% (0.1mass%)の添加により応力緩和率が顕著に低下したが、それ以上の添加量になると応力緩和率の変化は小さくなった。また同原子濃度で比較すると、SnよりもMgの方が耐応力緩和特性を向上させる効果が高いことが分かった。また図5の Alloy-9と図8の Alloy-10の結果を比較すると、SnとMgを同時添加することで単独添加時よりも更に耐応力緩和特性が向上した。

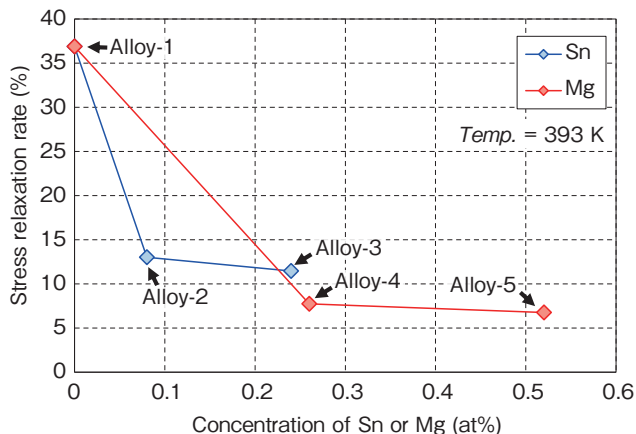


図9 SnおよびMg濃度に対する低温焼鈍材の応力緩和率の変化  
Stress relaxation rate after testing for 200 h with concentration of Sn or Mg.

以上のようなSnとMgの応力緩和特性への影響は、Cu-Ni-Si系のコルソン合金でも同様な傾向が報告<sup>6)</sup>されており、図10に示すようなCu(原子半径: 1.28 Å)との原子半径の差が比較的大きいSn(1.41 Å)やMg(1.60 Å)は原子空孔や転位との相互作用が大きくなり、空孔拡散の阻害やコットレル雰囲気を形成することにより転位の運動を阻害すること、更にはSnとMgが転位付近でクラスターを形成し転位の固着力がより大きくなるためであると考えられている<sup>6)</sup>。Cu-Co-Si系においても同様なメカニズムが作用し、耐応力緩和特性が向上したと推定される。

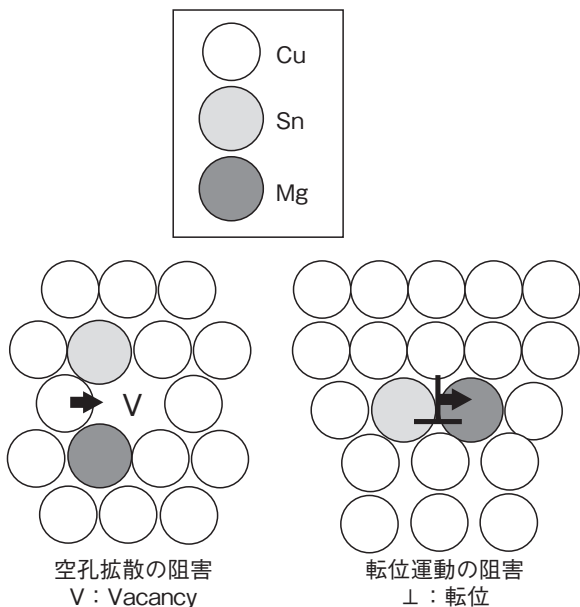


図10 Sn, Mgによる空孔拡散と転位運動の阻害  
Schematic illustration of vacancy and dislocation trapped by Sn, Mg.

3.3で述べたCo, Siの高濃度化とSn, Mg添加の効果を鑑み、更に耐応力緩和特性の向上を試みた。図5のAlloy-9と図8のAlloy-10を比較すると、Alloy-10の方が応力緩和率が低い。そこでAlloy-10のSn, Mg添加量は図9の結果を考慮して、

Sn=0.15mass%, Mg=0.1mass%とした。この成分値(Alloy-10)により表3に示すような引張強さ740 MPa, 導電率48%IACS, 応力緩和率5.7%の特性を得た。

表3 開発材の特性  
Property of new alloy.

Cu-1.4mass%Co-0.35mass%Si-0.15mass%Sn-0.1mass%Mg		
引張強さ	導電率	応力緩和率*
740 MPa	48%IACS	5.7%

\*試験条件: 120°C × 1000 h

本実験材では導電率が50%IACSに満たなかったものの、組成と工程の最適化により引張強さ700 MPa以上、導電率50%IACS以上、応力緩和率10%以下を満たすことが示唆された。

#### 4. おわりに

Cu-Co-Si系合金における強度・導電率、耐応力緩和特性に及ぼすCo, Si濃度およびSn, Mg添加量の影響を調査した結果、次の知見を得ると共に、従来のコルソン合金と同等以上の強度を持ち、導電率と耐緩和特性に優れたCu-Co-Si系合金を開発した。

- (1) Cu-Co-Si合金にSnやMgを添加すると導電率は低下するが、固溶強化による引張強さの上昇はわずかであった。
- (2) 耐応力緩和特性は、Co, Siの高濃度化と適切な溶体化熱処理、時効熱処理および低温焼鈍によって向上した。
- (3) 耐応力緩和特性はSn, Mg添加により向上し、Cu-Ni-Si合金と同様にSnとMgの同時添加によりさらに向上した。
- (4) 本実験で作製したCu-1.4mass%Co-0.35mass%Si-0.15mass%Sn-0.1mass%Mg合金は、引張強さ740 MPa, 導電率48%IACSを有し、応力緩和率5.7%(120°C × 1000時間)と高電流用コネクタ材として好適な材料である。

#### 参考文献

- 1) 松尾亮佑, 廣瀬清慈, 江口立彦: 銅と銅合金, 49 (2010), 153-156.
- 2) 檀上翔一, 磯松岳己, 江口立彦: 銅と銅合金, 56 (2017), 35-38.
- 3) 狩野宏和, 里達雄, 廣瀬清慈, 江口立彦: 銅と銅合金, 45 (2006), 115-119.
- 4) 三宅淳司: 伸銅技術研究会誌, 36 (1997), 73-77.
- 5) 磯松岳己, 樋口優, 江口立彦: 銅と銅合金, 53 (2014), 73-77.
- 6) 小倉哲造: 伸銅技術研究会誌, 38 (1999), 274-280.
- 7) 檀上翔一, 磯松岳己, 松尾亮佑, 樋口優: 古河電工時報, 136 (2017), 46-51.