

高強度高導電 Cu-Co-Si系合金の開発

Development of High Strength and Highly Conductive Cu-Co-Si Alloys

檀上翔一*
Shoichi Danjo

磯松岳己*
Takemi Isomatsu

松尾亮佑*
Ryosuke Matsuo

樋口優*
Masaru Higuchi

〈概要〉

Cu-Co-Si系合金における、Co濃度と強度、導電率、結晶粒径及び曲げ加工性の関係を調べた。Co濃度を高めると時効処理後の強度が増大するが、溶体化熱処理でCoやSiを十分に固溶させるために必要な温度が上昇するため再結晶組織の結晶粒径が粗大となり、曲げ加工性が劣化するという問題が生じていた。しかしながらCrを微量に添加することで粒界をピン止めするCo-Si-Crの三元系化合物を粒界上に析出させて結晶粒粗大化を抑制し、高強度と良好な曲げ加工性を両立させることを可能にした。

1. はじめに

近年電子機器や自動車部品に用いられるコネクタの小型化・軽量化・高精密化が進んでおり、コネクタ用材料の銅合金には更なる高強度化や優れた曲げ加工性が求められている。一方モバイル機器の急速充電やプラグインハイブリッド自動車(PHV)や電気自動車(EV)等の次世代自動車では高電圧大電流回路が求められており、コネクタにより大きな電流が流れる傾向にある。そのためコネクタ用材料には大電流通電時のエネルギーロスや発熱による応力緩和進行に伴う接続信頼性の低下などを抑制するため高導電性も要求されている。それらの要求特性を満たす銅合金として近年Cu-Co-Si系合金が注目され、強度や導電率に関する研究¹⁾が報告されるとともに高強度・高導電材として適用されつつある。しかしながら上述の高導電性が求められるコネクタ用銅合金に対する市場要求の高まりに応えるためには強度や曲げ加工性などの向上が求められており、その実現には金属組織制御が有効である。

Cu-Co-Si系合金は時効析出型合金であり、高温溶体化処理で固溶したCo及びSiが時効処理でCo₂Si化合物²⁾を形成し、強度に寄与することが知られている。したがって強度を向上させるにはCo及びSiの高濃度化が有効であるが、Co及びSiの溶質濃度が高濃度の場合溶体化での固溶には高温の熱処理が必要なため、固溶と並行して起きる銅母材の再結晶において結晶粒径が粗大になり、曲げ加工性やプレス加工性などが悪化するという課題がある。著者らはCu-Co-Si系合金のCo及びSiの溶質濃度が与える溶体化熱処理時の導電率と再結晶粒成長の挙動及び時効処理時の機械的特性と導電率への影響を詳細に検討し、強度と導電率のバランスに優れたCu-Co-Si系合金の組成を明らかにした。また本合金と同じ時効析出型合金であるCu-Ni-Si系

(コルソン)合金ではCrの微量添加による再結晶の粒成長抑制が報告されている³⁾が本合金では未だ報告されていないため、Cu-Co-Si系合金における再結晶の結晶粒径の粗大化を抑制する手法としてCrの微量添加を検討した。

2. 実験方法

表1に示す組成の合金を大気炉にて溶解鑄造し、熱間圧延した板材を供試材とした。試料名をAlloy-1～8と表記する。Alloy-1～5はCo及びSiの組成を変化させた合金であり、Alloy-6～8は、Alloy-4に対してCrを0.05～0.15 mass%を添加した合金である。Co及びSiの組成については強度に寄与するCo₂Si化合物が形成されることを仮定し、0.5～1.4 mass%の範囲のCoの添加量に対しSiの添加量は質量比Co/Si=4.2 (mol比Co:Si=2:1)となるようにした。各試料に対してまず冷間圧延を施し薄板にした後、ソルトバスにて973～1273 K、30秒間の熱処理を施し速やかに水冷した熱処理材について四端子法による導電率の測定を行った。導電率が一定になる温度から溶解度線温度を判断した後その溶解度線温度で溶体化熱処理し、更にAr雰囲気にした環状炉にて723～873 K、2時間の時効処理を施し機械的特性と導電率の測定を行った。機械的特性の調査にはJIS Z 2241 13B号試験片を用い、クロスヘッド速度を10 mm/minで引張試験を行った。また曲げ加工性評価として日本伸銅協会技術標準(JBMA-T307)に準拠した90°W曲げ試験のBW曲げを各試験片にて行い、限界曲げ半径・板厚比率R/t (MBR)を求めた。また各製造段階において光学顕微鏡、SEM(Scanning Electron Microscope)及びTEM(Transmission Electron Microscope)にてマイクロ組織観察を行った。結晶粒径の測定はJIS H 0501の切断法に従って行った。

* 研究開発本部 自動車・エレクトロニクス研究所

表1 供試材の化学組成 (mass%)
Chemical composition of specimens (mass%).

No.	Co	Si	Cr	Cu
Alloy-1	0.5	0.12	-	Bal.
Alloy-2	0.7	0.17	-	Bal.
Alloy-3	0.9	0.24	-	Bal.
Alloy-4	1.1	0.27	-	Bal.
Alloy-5	1.4	0.35	-	Bal.
Alloy-6	1.1	0.27	0.05	Bal.
Alloy-7	1.1	0.27	0.10	Bal.
Alloy-8	1.1	0.27	0.15	Bal.

3. 結果及び考察

3.1 溶体化処理材の導電率

図1に Alloy-1 ~ 8 に対して 973 ~ 1273 K, 30 秒間の溶体化熱処理を施した後の導電率を示す。いずれの合金も熱処理温度が高くなるにつれて導電率が低下するが、それぞれある温度以上になると導電率がほぼ一定になる傾向を示したので導電率が

一定になる温度を溶解度線温度と判断した。CoとSiの添加量が増大すると溶解度線温度が上昇しているため Alloy-1 (0.5 mass%Co) では1048 K, Alloy-2 (0.7 mass%Co) では1123 K, Alloy-3 (0.9 mass%Co) では1173 K, Alloy-4 (1.1 mass%Co) 及び Alloy-5 (1.4 mass%Co) では1223 Kを溶体化度線温度と判断した。また Alloy-4にCrを添加した Alloy-6 ~ 8についてはCrの添加による導電率の明らかな低下は認められず, 1223 K近傍で変化が無くなり溶解度線温度に到達したと推察された。

3.2 時効材の機械的特性と導電率

各々の溶解度線温度で溶体化熱処理を実施した Alloy-1 ~ 5 及び Alloy-8 に対して時効処理を行った試料の時効温度 723 ~ 823 K (2時間) に対する引張強さ (TS) 及び導電率 (EC) を図2に示す。いずれの合金も時効温度が上昇するにつれて引張強さが大きく増加し, 798 Kにてピークとなる強度を示した。また導電率は時効温度が上昇するにつれて単調に増加したが, 848 K以上になると65 ~ 70%IACSの範囲でほぼ一定となった。各合金のCo濃度と798 Kにおける引張強さ及び導電率の関係を図3に示す。Co濃度が高くなるにつれて強度が大きく増加するが, 1.1 mass%以上になると強度の伸びは小さくなった。また導電率は0.7 ~ 1.1 mass%で範囲では減少するが, 0.7%未満

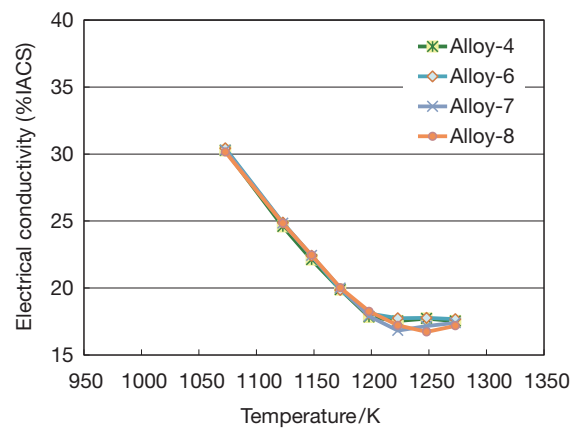
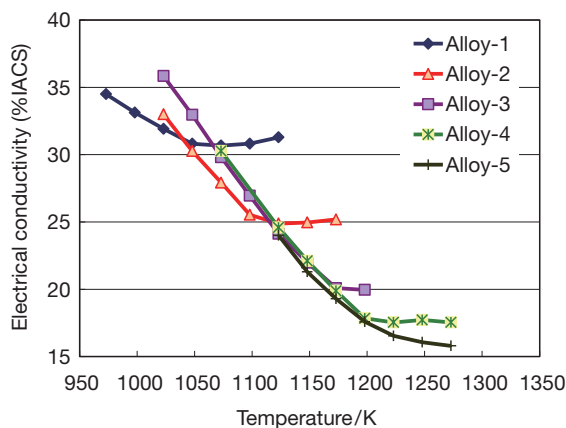


図1 溶体化処理温度と Cu-Co-Si 合金試料の導電率の関係
Relationship between increasing solution treatment temperature and electrical conductivity of the Cu-Co-Si alloys.

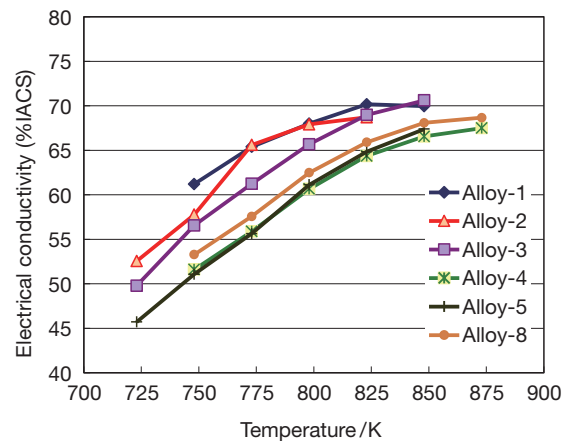
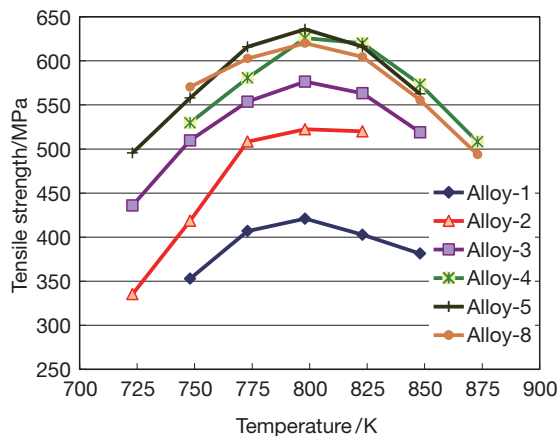


図2 時効熱処理温度と Cu-Co-Si 合金試料の引張強さと導電率の関係
Relationship between increasing aging temperature and tensile strength, electrical conductivity of the Cu-Co-Si alloys.

及び1.1 mass%以上ではほぼ変化しなかった。またCrの添加は引張強さと導電率の時効カーブをわずかに低温側にシフトさせたがピーク強度や導電率にほとんど影響は与えなかった。したがって強度と導電率のバランスを考慮するとCo濃度は0.7～1.1 mass%の範囲に収めることが適切だと考えられる。また時効組織の代表例としてAlloy-4の798 K時効処理材(TS=620 MPa, EC=61%)のTEM観察像を図4に示す。明瞭な析出物のコントラストが確認されており、Co₂Siと推定されるこれらの析出物が本合金の強化に寄与していると考えられる。

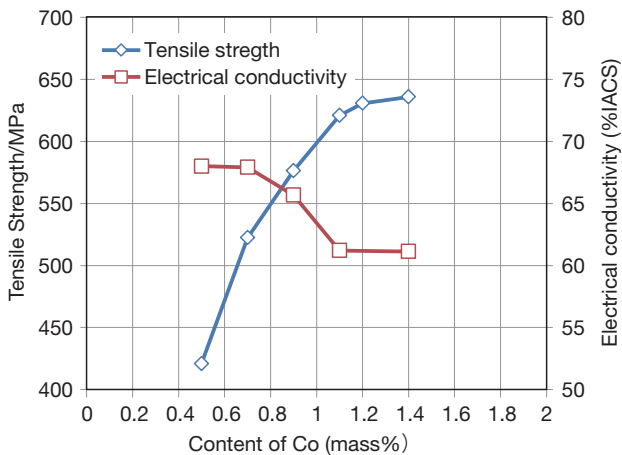


図3 Cu-Co-Si系合金におけるCo量と時効処理(798 K, 2 hr)後の引張強さ及び導電率の関係
Relationship between content of Co and tensile strength, electrical conductivity in aged Cu-Co-Si alloys (at 798 K, for 2 hr aging).

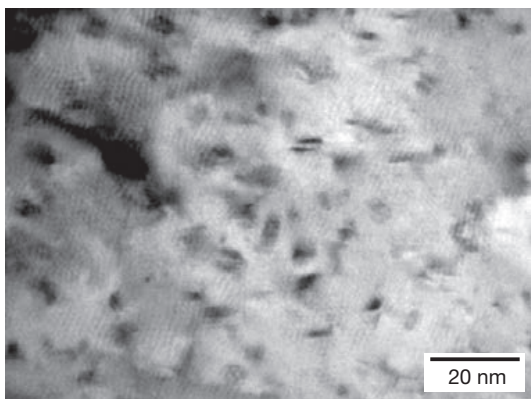


図4 Alloy-4の時効処理(798 K, 2 hr)後のTEM明視野像
TEM bright field images of Alloy-4 aged at 798 K for 2 hr.

3.3 溶体化温度が及ぼす結晶粒径と機械的特性への影響

次にCo濃度1.1 mass%の合金に対して結晶粒径及び曲げ加工性の調査を行った結果を示す。図5にAlloy-4の溶体化温度と溶体化熱処理後の結晶粒径及び時効処理後の引張強さの関係を示す。時効処理条件はピーク強度が得られた798 K(2時間)とした。溶体化温度が上昇すると時効処理後の引張強さは単調に増加するが1273 Kを超えると減少した。一方結晶粒径は1173 Kまでほとんど変化しないが、1173 Kを超えると大きく

成長した。結晶粒径が大きく成長する前後の機械的特性を比較するため、1173 K及び1223 Kで溶体化熱処理を施し、798 Kで2時間時効した試料の結晶粒径と機械的特性を表2に示す。高温で溶体化処理を施した方が引張強さは40 MPa高くなっているが、一方で最小曲げ半径(MBR)は大きくなり曲げ加工性が劣化している。曲げ加工性の低下は結晶粒径が大きい場合粒界に応力が集中し、1つの結晶粒内にせん断帯が発達するためだと考えられる。すなわち良好な曲げ加工性を得るためには結晶粒径を小さく維持する必要がある。低温で溶体化熱処理を行う必要があることが分かる。その一方で高い強度を得るためには溶解度線温度以上の高温でCoとSiを十分固溶させる必要がある。すなわち強度と曲げ加工性の両立には溶解度線温度以上の高温において結晶粒成長の抑制手法を開発する必要がある。溶体化時における結晶粒径の粗大化を抑制する方法として溶解度線温度で固溶してしまうCo₂Si化合物の代わりにそれ以上の温度においても安定に存在する第二相(金属間化合物)を析出させ、いわゆるZenerピン止め効果⁴⁾により粒界移動を抑制する手法が期待できる。それらの可能性としてCrを添加した結果を次項に示す。

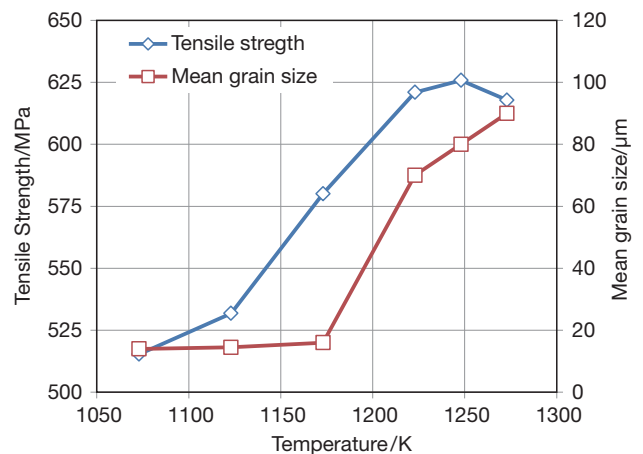


図5 Alloy-4における溶体化温度と時効処理(798 K, 2 hr)後の引張強さ及び結晶粒の関係
Relationship between Temperature and tensile strength, Mean grain size in aged Alloys-4 (at 798 K, for 2 hr aging).

表2 Alloy-4における溶体化熱処理(1173 K, 1223 K)で時効処理(798 K, 2 hr)の機械的特性と粒径
Mechanical properties and mean grain size of Alloy-4 (solution treated at 1173 K and 1223 K) aged at 748 K for 2 hr.

	Solution treatment temperature K	Mean grain size μm	Tensile strength MPa	0.2% proof stress MPa	MBR
					BW
Alloy-4	1173	16	580	463	0
	1223	70	620	496	>1

3.4 Cr添加が再結晶後の結晶粒径に及ぼす影響

Cr添加が溶体化処理における粒成長に及ぼす影響を調査するためAlloy-4及びAlloy-4に0.05～0.15 mass%Crを添加した

Alloy-6～8における溶体化温度と結晶粒径の関係を図6に示した。Crの添加が無いAlloy-4では3.3にて述べたように1173 K付近から著しく結晶粒が成長したが、Crを添加した場合には添加量が増加するにつれて結晶粒径の粗大化がより高温まで抑制されるようになっており、Crを0.15 mass%添加したAlloy-8では1248 Kまで粗大化しなかった。図1よりAlloy-4、6～8の溶解度線温度は1223 Kと考えており、1223 Kで溶体化熱処理した後の組織を図7に示す。またCr添加量と結晶粒径の関係を図8に示す。これらの結果より溶解度線温度1223 Kでは、Cr添加が0.10 mass%以上で結晶粒成長の抑制が可能であることが確認された。Cr添加により溶体化熱処理における結晶粒成長が抑制される要因を解明するため、粒成長が抑制されている図7のAlloy-8の組織に対してTEM観察を行った。図9にTEM組織及び矢印で示した粒界上のサブミクロンサイズの析出物と母相のエネルギー分散型X線分析 (Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDX) 結果を示す。析出物と母相のEDXピークの比較より、この粒界上の析出物はCo、Cr及びSiを主とする化合物であることが確認された。Cr添加によって粒界上に生じた溶解度線温度以上で安定に存在するCo-Si-Crの三元系化合物により溶体化熱処理で粒界移動がピン止めされ、結晶粒成長が抑制されていると考えられる。図10にAlloy-8の溶体化温度と溶体化熱処理後の結晶粒径及び時効処理後の引張強さの関係を示す。Crが添加されていないAlloy-4の図5と比較すると時効後の引張強さをほぼ変えることなく結晶粒成長を抑制

させていることが確認できる。Alloy-8の溶体化を1223 Kで行った後、748 Kで2時間の時効処理を行った試料の機械的特性を表3に示す。結晶粒径は約15 μmであった。Alloy-8の引張強さは表2で示したAlloy-5の溶体化温度1223 Kの試料と比較して同程度であるが、曲げ加工性は溶体化温度1173 Kの試料とほぼ同等の曲げ加工性を示し、強度と曲げ加工性が両立できていることが確認できた。

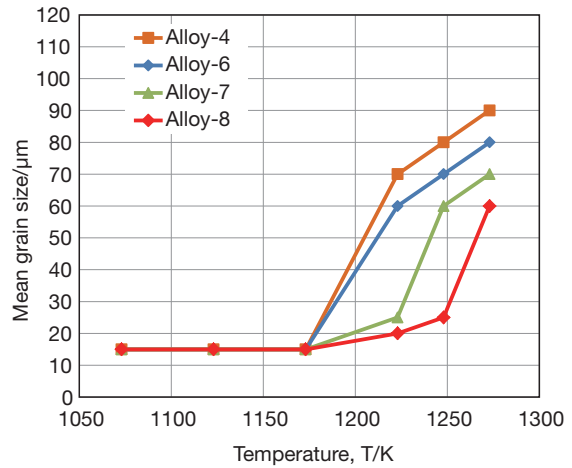


図6 溶体化温度と結晶粒の関係
Relationship between temperature and mean grain size in solution treated Alloys-4, 6-8.

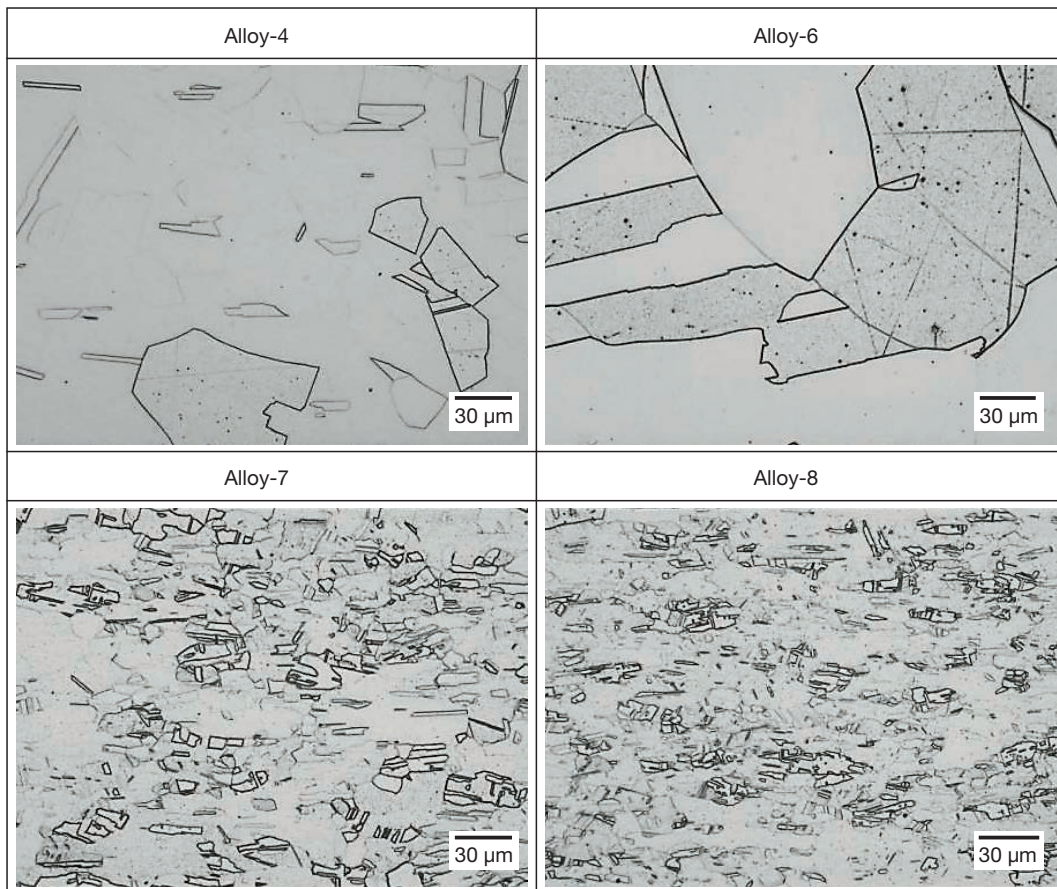


図7 溶体化処理後のマイクロ組織
Optical micrographs of specimens after solution treatment.

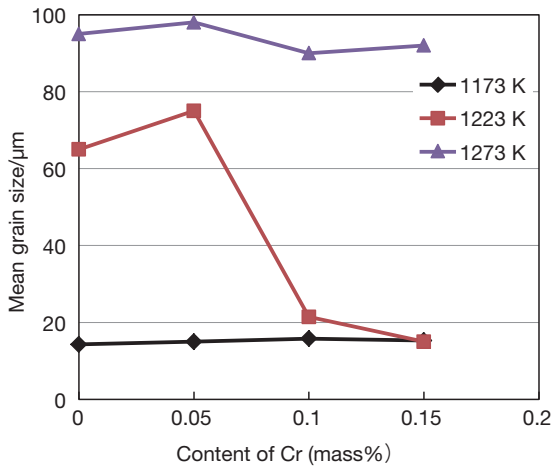


図8 Cu-1.1Co-0.27SiにおけるCr量と結晶粒径の関係 Relationship between content of Cr and mean grain size in solution treated Cu-1.1Co-0.27Si alloys.

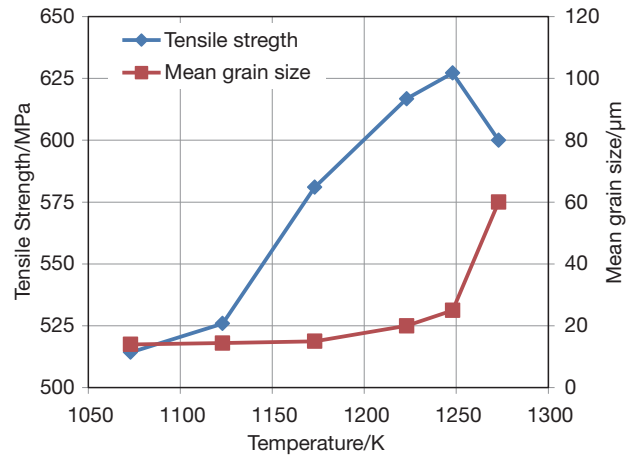


図10 Alloy-8における溶体化温度と時効処理 (798 K, 2 hr) 後の引張強さ及び結晶粒径の関係 Relationship between temperature and tensile strength, mean grain size in aged Alloy-8 (at 798 K, for 2 hr aging).

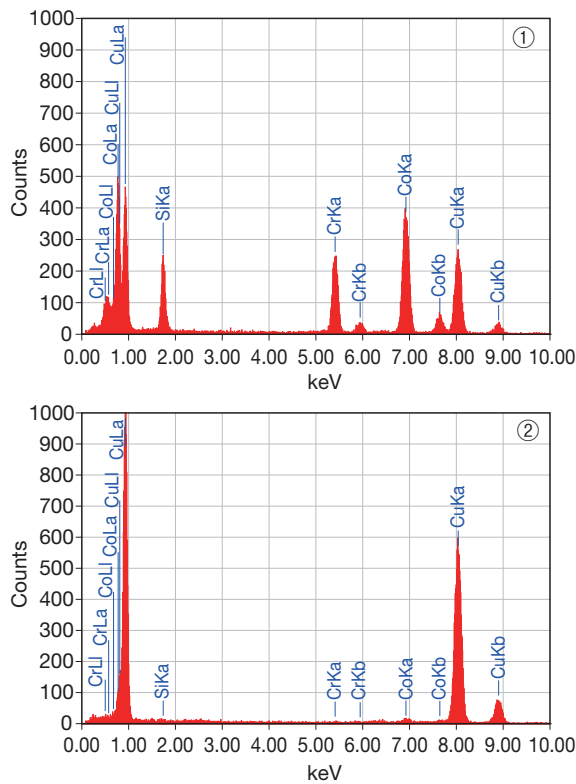
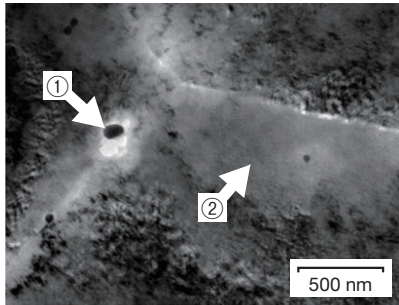


図9 1223 Kにて溶体化したAlloy-8のTEM明視野像及びEDXスペクトル(図中矢印①及び②) ①Co-Si-Cr化合物, ②母相 TEM bright field image of Alloy-8 solution treated at 1223 K, and EDX spectrum of a compound on grain boundary (allowed as ① and ②) ①Co-Si-Cr compound and ②Cu mother phase.

表3 Alloy-8の時効処理 (798 K, 2 hr) 後の機械的特性と粒径 Mechanical properties and mean grain size of Alloy-8 aged at 798 K for 2 hr.

	Mean grain size μm	Tensile strength MPa	0.2% proof stress MPa	MBR BW
Alloy-8	15	616	495	0

4. おわりに

Cu-Co-Si 系合金におけるCo濃度に対する溶解度線温度, 強度, 導電率の関係性を調べた。またCrを添加した合金を作製し, 溶体化熱処理における結晶粒成長や曲げ加工性に与える影響を調べた。その結果次の結論を得た。

- (1) 質量比Co/Si=4.2となるCu-Co-Si合金で溶体化熱処理にてCoとSiの固溶が飽和する溶解度線温度は0.5 mass%Coで1048 K, 0.7 mass%Coで1123 K, 0.9 mass%Coで1173 K, 1.1 mass%Co及び1.4 mass%Coで1223 Kと判断した。
- (2) Co濃度が増加するにつれて時効処理のピーク強度は増大するが, 1.1 mass%Co以上になると飽和した。
- (3) 1.1 mass%Coでは溶体化熱処理において溶解度線温度まで上昇させると結晶粒径の粗大化が進行して曲げ加工性が劣化する。一方溶体化熱処理を溶解度線温度以下で行うとCo, Siの固溶量が不足し時効処理で十分な強度が得られなかった。
- (4) Cr添加によって溶体化熱処理における結晶粒の粗大化が抑制される。これはCo-Si-Crの三元系化合物が析出し, 溶解度線温度よりも高温で存在して界のピン止め効果を発揮するためと考えられる。
- (5) Cu-1.1 mass%Co-0.27 mass%Si-0.15 mass%Crの合金を製造することでTS=616 MPa, EC=61%IACS, MBR(BW)=0を示し, 高強度高導電かつ曲げ加工性に優れた特性を得た。

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) 竹内久祐, 戸田忠俊: 日本金属学会誌, 26-9 (1962), 570 ~ 575.
- 3) 廣瀬清慈: 古河電工時報, 121 (2008), 23-27.
- 4) C.Zener: Trans. AIME, 175 (1948), 151.