

高性能りん青銅の特性に及ぼす組織の影響

Effect of Metallographic Structure on the Properties of High-Performance Phosphor Bronze

三原 邦照*
Kuniteru Mihara

江口 立彦*
Tatsuhiko Eguchi

山本 尚志*²
Takashi Yamamoto

金森 宏明*²
Hiroaki Kanamori

概要 近年の携帯電話など電子機器は小型化、高密度化、そして薄型が進んでいる。それに使われるコネクタは狭ピッチ、低背化になっており、それらのコネクタに使われる銅合金は高強度で曲げ加工性に優れる要求がある。我々は、りん青銅にFeとNiを微量添加したF5218、F5248を開発し、その組織が及ぼす特性について調査して次の結論を得た。

再結晶した結晶粒径と強度は、Hall-Petchの関係式で示すことができる。F5218とF5248は、結晶粒径を制御することで高強度と優れた曲げ加工性の特性を有する。さらに、結晶粒径が小さくても応力緩和特性が低下しない。これは、Fe-Ni-P析出物の作用である。

F5218、F5248の結晶粒径の成長は、C5210、C5240よりも遅い。これは、Fe-Ni-P析出物が成長を抑制しているためである。

1. 緒言

近年の携帯電話をはじめとする電子機器の小型化、高密度化、薄型化が進むに従い、それらに用いられるコネクタ材料には、高強度で良好な曲げ加工性を有する材料が求められている。

りん青銅は低ヤング率と高いバネ性(強度)を有しているため、これまで多くのコネクタやリレーなどの接点に使用されてきた。しかし、りん青銅は一般的に強度を高くするために強加工を施すと曲げ加工性は劣化する。その要求に対し当社ではばね用りん青銅の結晶粒径を微細化し、その強度と曲げ加工性を改善した改良ばね用りん青銅-F5218、F5248を開発した¹⁾。

本研究では、更に結晶粒の微細化技術について検討を継続した結果、更なる高強度と良好な曲げ加工性を両立させることに成功した。本報告ではこの微細結晶粒が及ぼす特性への影響と組織制御について報告する。

2. 実験方法

開発したF5218、F5248と比較材であるC5210、C5240の成分を表1に示す。本合金は、8%ならびに10%のSnベースに微量のFeとNiを添加した合金である。これらの合金の特性評価項目とその方法を下記に示す。

(1) 機械的特性

インストロン型引張試験を用いて、引張試験片はJIS 5号を使用した。ゲージ長さは50 mm、ヘッドスピードは10 mm/minで測定を行った。引張試験は常温で行い、引張強度(TS)、0.2%耐力(YS)、伸び(El)を求めた。

(2) 結晶粒径測定

JIS H 0501に準拠し圧延垂直方向(横断面)にて、試料に機械研磨と鏡面仕上げを施した後、エッチングを行って光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)で撮影した写真より切断法を用いて評価した。なお、測定した結晶粒径のn数は100以上で、その平均粒径を求めた。

(3) 曲げ加工性

1 tプレス機を用いて無潤滑にて90°W曲げ試験を行った。試験片は圧延垂直方向に切り出し(bad-way曲げ)、クラックが発生しない最小の曲げ半径(R)を評価し、R/t(最小曲げ半径/板厚の比)を算出した。

(4) 応力緩和試験

日本電子材料工業会標準規格(EMS 3003)に準拠した片持ち梁法で実施した。負荷応力はYS×0.8で、加熱は恒温槽(大気雰囲気)を用い150℃で実施した。

(5) 透過電子顕微鏡(TEM)観察

薄膜試験片はツイングジェット研磨法を用い、観察はエネルギー分散型分析器(EDS)が付属するJEM-3010で加速電圧300 kVにて行った。

表1 化学組成(mass%)
Chemical composition(mass%)

	Sn	P	Fe	Ni	Cu
F5218	8	0.04	0.1	0.05	Balance
F5248	10	0.04	0.1	0.05	Balance
C5210	8	0.15	---	---	Balance
C5240	10	0.15	---	---	Balance

* 研究開発本部 メタル総合研究所

*² 金属カンパニー

3. 実験結果と考察

3.1 結晶粒径とHall-Petch関係

図1は、F5218の焼鈍材の機械的特性(TS , YS)を結晶粒径で整理した結果を示す。機械的特性は結晶粒径(d)の $d^{-1/2}$ で整理でき、その強度は粒径が微細になれば強度が増加する傾向、すなわちHall-Petchの関係を示した。また、 TS と YS の直線の勾配を比較すると、 TS よりも YS の方が勾配は大きく、結晶粒径に対する感受性が高いことがわかった。なお、この関係はF5248, C5210, C5240でも確認された。本研究では、主に $d^{-1/2} \approx 0.31$ ($d \approx 10 \mu\text{m}$), $d^{-1/2} \approx 0.46$ ($d \approx 4.7 \mu\text{m}$), $d^{-1/2} \approx 0.75$ ($d \approx 1.8 \mu\text{m}$)の3種類の結晶粒径と種々の特性比較を進める。

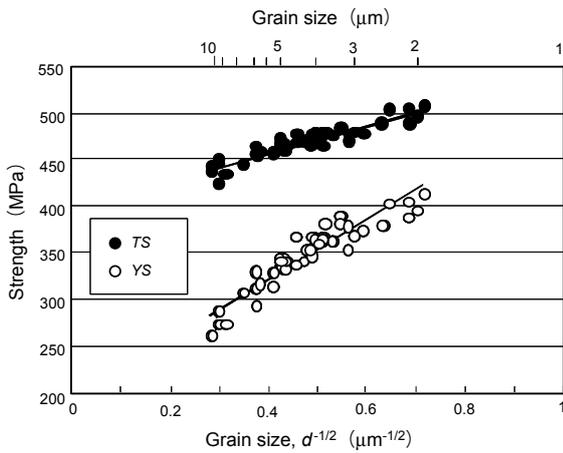
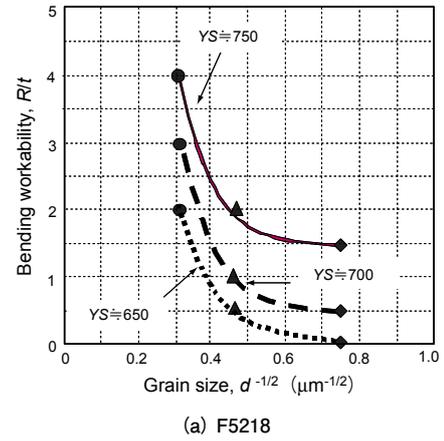


図1 F5218のHall-Petchの関係。
Grain size dependence of the strength of F5218

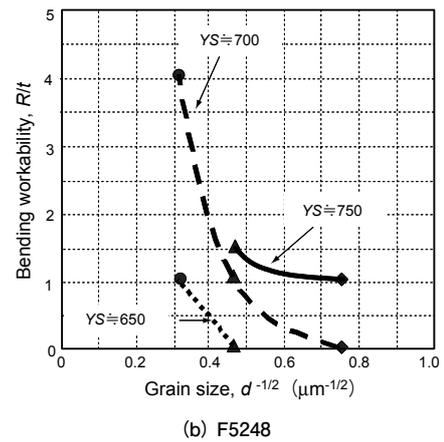
3.2 結晶粒径と曲げ加工性の関係

図2は、結晶粒径の異なる3種類の(a) F5218と(b) F5248における曲げ加工性(R/t)を評価した結果を示す。各結晶粒径で $YS \approx 650 \text{ MPa}$, 700 MPa , 750 MPa の材料の R/t をプロットし、同強度を結んだ。(a)に示したF5218の $YS \approx 750 \text{ MPa}$ の曲げ加工性は $d^{-1/2} \approx 0.31$, $d^{-1/2} \approx 0.46$, $d^{-1/2} \approx 0.75$ と、結晶粒径が微細になるほど R/t 値は小さくなり、曲げ加工性が良好になることがわかる。この傾向は他の YS 値、また、(b)のF5248でも同様であり、結晶粒を微細化すれば、曲げ加工性が改善されることがわかる。

つまり、結晶粒の微細化により高強度と良好な曲げ加工性が両立できる。



(a) F5218



(b) F5248

図2 結晶粒径と R/t (曲げ加工性)の関係。
Relationship between R/t and grain size

結晶粒径の微細化により曲げ加工性が改善されるのは、加工を受けた時に転位の移動距離が短くなり、転位の集積による集中応力が小さくなるために靱性値が向上すると報告されている²⁾。また、結晶粒の微細化により粒界面積が大きくなり、曲げ加工時の歪を分散させる効果が高まるとの解釈もできる。

3.3 応力緩和特性

図3の(a)は、F5218とC5210、(b)はF5248とC5240の応力緩和率と結晶粒径の $d^{-1/2}$ との関係を示す。いずれの合金も応力緩和特性は結晶粒径が微細になると劣化する。これは一般に知られており、熱活性状態における拡散クリープの寄与が大きくなること、および粒界面積が大きいために運動する転位の自由行程が短くなることにより説明されている³⁾。

しかし、F5218とC5210、F5248とC5240の同じ結晶粒径で比較すると、F5218、F5248の応力緩和特性は良好であることがわかる。合金別に応力緩和率を直線で近似して、その傾きを比較すると、F5218、F5248はC5210、C5240に比べて傾きが小さく、粒径変化に対して鈍感であることがわかる。

F5218、F5248の応力緩和特性が優れている理由は、微量添加したFe, NiがFe-(Ni)-P析出物を形成し、熱活性過程で移動する転位がピンニングされることであると考えられる¹⁾。

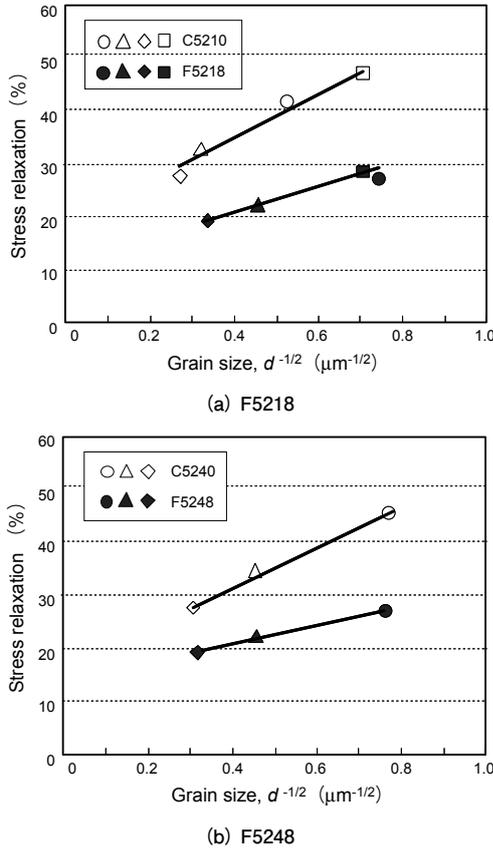


図3 応力緩和特性
Stress relaxation properties

3.4 結晶粒成長とFe-(Ni)-P化合物

F5218, F5248とC5210, C5240の供試材に300～500℃で2hの等時間熱処理(バッチ式熱処理)を行って、再結晶挙動を調査した結果、一次再結晶温度はF5218とF5248が360℃、C5210とC5240は340℃と確認された。図4は、その一次再結晶温度から高温側で熱処理したときの結晶粒径を調査した結果である。図4から結晶粒径の成長速度がF5218とC5210, F5248とC5240では大きく異なることがわかる。すなわち、C5210は再結晶温度より高温側では粒成長が進行し、結晶粒径が粗大化する。一方、F5218は粒成長が抑制され、一次再結晶温度より50℃高い温度でも微細な粒径を維持していることが確認された。

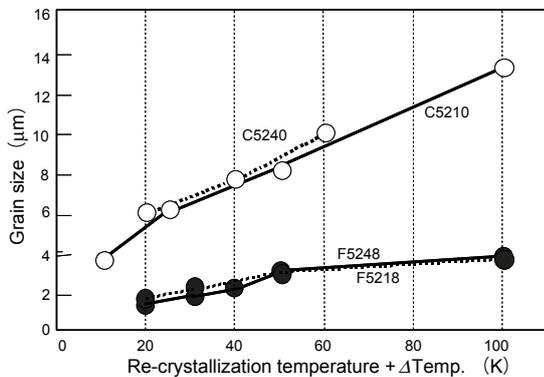
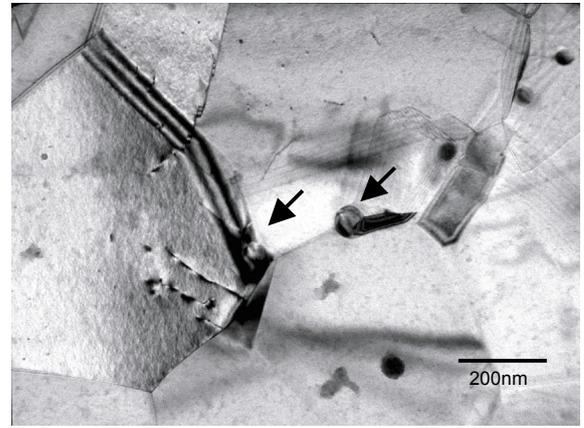
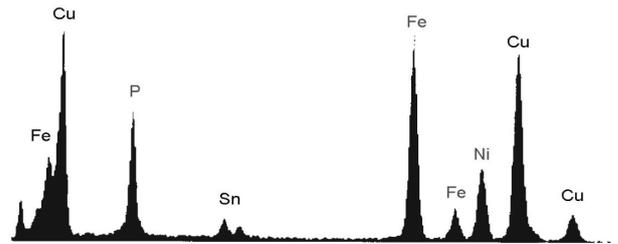


図4 結晶粒径と再結晶温度+ΔTemp.の関係
Relationship between grain size and the re-crystallization temperature+Δtemperature

F5218, F5248の結晶粒の成長が抑制される原因を調査するために、TEM観察を実施した。図5(a)は再結晶したF5218組織である。TEM像より、再結晶した粒界上に約50nmの析出物(矢印:→)が形成し、その析出物が結晶粒の成長を抑制している様子が観察された。この析出物をTEM付属のEDS分析で分析したところ、図(b)に示すようにFe-Ni-P化合物であることが確認された。



(a) Bright image with the arrows indicating precipitates



(b) EDS analysis of precipitates

図5 F5218のTEM観察結果
TEM image and EDS analysis of precipitates in F5218

3.5 古典的再結晶速度式による第2相の影響評価

これまで、Fe-(Ni)-P化合物が粒成長を抑制し、安定的に微細な粒が得られることを示した。そこで、古典的再結晶速度式による第2相の影響について評価を行った。計算には、次の計算式⁴⁾を用いた。

①再結晶粒径(R)の変化速度

$$dR/dt = MV(\Delta G + 3\gamma_1/R - 3f\gamma_2/2r) + J/N(Rc - R + \delta R/2) \quad (1)$$

ΔG : 再結晶駆動力, γ_1, γ_2 : 再結晶異相界面エネルギー,
 Rc : 臨界核サイズ, δR : 臨界核サイズの揺らぎ(=1.1Rc),
 M : 粒界の移動度, V : モル体積
 t : 時間(s), r : 再結晶粒の粒径

②再結晶粒密度(N)の変化

$$dN/dt = J \quad (2)$$

J : 古典的再結晶核生成速度

③再結晶分率(X)の変化

$$d \ln(1 - X)/dt = -4/3\pi \cdot J \cdot R^3 \quad (3)$$

図6は、F5218とC5210の $T = 400^\circ\text{C}$ (673 K)における(a)結晶粒の成長、(b)再結晶分率を計算した結果を示す。なお、この解析では $\gamma_1 = 0.6 \text{ J/m}^2$, $\gamma_2 = 0.85 \text{ J/m}^2$ の値を用いた⁴⁾。(a)

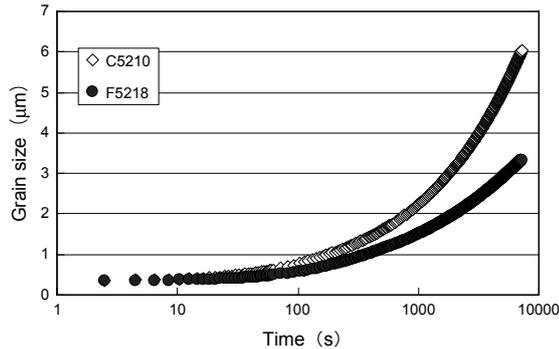
参考文献

- 1) 三原邦照：銅と銅合金, **41** (2002), 210.
- 2) 村上陽太郎：日本金属学会報, **17** (1978), 190.
- 3) 三宅淳司：伸銅技術研究会誌, **32** (1993), 63.
- 4) H.Fujiwara：JIM, **40** (1999), 14.

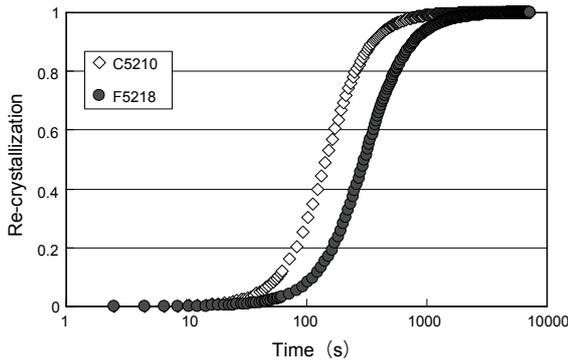
に示すように結晶粒の成長をC5210と第2相が存在するF5218と比較すると、C5210より結晶粒の粒成長速度が遅いことがわかる。また、(b)には再結晶分率を示したが、第2相が存在するF5218は再結晶挙動が遅延することが示唆された。

第2相が存在したときに結晶粒の微細化がもたらされる理由は、次の2点が考えられる。

- (1) 一次再結晶の終了後、第2相が粒界をピンニングし、粒成長を抑制する。
- (2) 粒成長が抑制された領域で新たな再結晶核の生成が起こる。このメカニズムにより第2相が存在するF5218, F5248は微細結晶粒が得られやすいと推定される。



(a) Grain growth



(b) Re-crystallization

図6 粒成長と再結晶分率の計算結果
Calculated results of grain growth and re-crystallization

4. まとめ

ばね用りん青銅に微量のFeとNiを添加したF5218, F5248の特性に及ぼす組織の影響を検討した。

- (1) 再結晶組織の粒径と強度はHall-Petchの関係式で整理することができ、その相関からはTSよりもYSの方が結晶粒径の感受性が高いことがわかった。
- (2) 結晶粒径を微細にすることにより、高強度で曲げ加工性に優れたF5218, F5248を開発した。
- (3) F5218, F5248の一次再結晶後の粒成長速度はC5210, C5240と比較して遅く、これはリン化合物が粒成長の抑制に寄与していることが確認された。
- (4) リン化合物を含むF5218, F5248は結晶粒径を微細にしても応力緩和特性の特性低下が小さく、これもリン化合物が寄与していることがわかった。