新技術・新製品

耐応力緩和特性に優れた車載端子用 Cu-Zn 系合金「MNEX®」の開発

森　広行[*1)]　牧　一誠[*2)]　山下大樹[**]

1. 緒　　言

近年，自動車の高度エレクトロニクス化に伴い，車載用電子・電気機器の多機能化，高性能化が進んでいる．そのため端子コネクターについても小型化，高性能化のニーズが高まっている．特に車載用端子コネクターには，確実に電気信号を送るために，高温環境下でもオス型端子とメス型端子間の嵌合接合力が落ちない高い信頼性が必要であり，その指標である耐応力緩和特性に優れた銅合金が求められている．

また，最近では銅価に代表されるように，金属価格高騰リスクが高まっている．そのリスクの低減や調達部品の最適化などでユーザーからはコストパフォーマンスの高い銅合金が望まれている．

2. 本合金開発のコンセプト

車載端子用銅合金として，従来は高品位・高価格のコルソン系合金(Cu-Ni-Si 系合金)が，その強度と加工性により利用されていた．しかしながら，金属価格の高騰リスクの高まりを受けて，高性能で価格面に優れた銅合金が強く求められていた．そこで，我々はその期待に応えるために，安価な亜鉛(Zn)を使用することで高価な銅とニッケルの使用量を従来のコルソン系合金と比較して約1割削減し，原料コストを低減させながらも，一般的な製造工程で製造可能であり，十分な特性(強度，曲げ加工性)と極めて優秀な耐応力緩和特性を持った Cu-Zn 系合金「MNEX®」を開発した．

本合金の代表組成を**表1**に示した．本合金は Zn を10％添加し，さらに Sn を0.6％添加することによって，固溶強化による材料強度の向上を図った．また Zn は銅価と比較して約4分の1程度の価格で推移しており，これを10％加えることにより銅の使用量を削減し，金属価格の高騰リスクに対応させている．また Sn はめっき材として使用されていることから，これを含むことでスクラップの再利用が可能となり，環境負荷を低減させている．

表1　MNEX 合金の化学組成(mass％)．

Zn	Ni	Sn	P	Fe	Cu
10	0.6	0.6	0.04	0.01	残

Cu-Zn 系合金は原料コストの点では他の銅合金と比較して非常に優れている一方で，車載端子用銅合金として用いるためには耐応力緩和特性の大幅な向上が必須であった．この耐応力緩和特性を向上させることを狙って，Ni, Fe および P を加えた．添加した元素の一部を微細析出物として生成させ，残りを固溶させた．このことにより，微細析出物による耐応力緩和特性の向上に加え，固溶 Ni および P がコットレル雰囲気を形成することにより，転位の引きずり抵抗を高めて[(1)-(3)]，Cu-Zn 系合金の耐応力緩和特性を大きく向上させた．

3. 本合金の特徴

(1) 耐応力緩和特性

図1に，試験片を圧延方向と直角をなす方向(Transverse Direction, TD)から切り取り，150℃における MNEX 合金と他の合金の残留応力率を測定した結果を示した．残留応力率とは，弾性範囲内の負荷(0.2％耐力に対して80％の負荷)をかけて150℃で1000時間保持した後にどれだけばね保持力が残留しているかを示す指標で，この値が100％に近い程，耐応力緩和特性が優れている[(4)]．車載端子用銅合金では150℃, 1000時間後の値として80％程度を求められることが多い．

* 三菱マテリアル株式会社　中央研究所　金属材料研究部：1)副主任研究員　2)主任研究員
** 三菱伸銅株式会社　技術部　北本研究グループ：副主任
Development of High Stress Relaxation Resistance Cu-Zn Alloy, ‘‘MNEX®’’; Hiroyuki Mori*, Kazunari Maki* and Daiki Yamashita**(*Mitsubishi Materials Corporation, Central Research Institute, **Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.)
2013年11月8日受理[doi:10.2320/materia.53.69]

図1より，Cu−Zn系合金であるC2600（Cu−30％Zn）は150℃, 1000時間後の残留応力率が30％程度，代表的な銅合金のりん青銅（C5191, C5210）が50％程度であるのに対し，MNEX合金は80％となっており，コルソン系合金の耐応力緩和特性に匹敵している．**図2**に，MNEX合金中の析出物のTEM観察写真とその分布を示した．図2より，MNEX合金中には粒径が20 nm以下の微細な析出物が多数析出していることが認められた．**図3**および**図4**に，粒径が10〜20 nmの析出物のTEM−EDXによる定性分析結果および電子回折像の一例を示した．本結果から，これらの微細析出物は，Ni, FeおよびPからなる六方晶の$(Ni, Fe)_2P$粒子であることがわかった．**図5**にTEM観察の結果から求めたMNEX合金中における析出物のサイズ分布を示した．サイズ分布を評価するために，対数正規分布関数を適用した[5]．実験的に得られたサイズ分布と対数正規分布曲線はよく一致している．図5より，析出物はサイズが10 nm以下の非常に微細なものが大部分を占めることがわかる．さらにTEM観察の結果から微細析出物の多くは粒内に均一に析出していた．このような微細析出物は転位の運動に対する障害物として作用すると推察され，強度の増加および耐応力緩和特性の向上に寄与していると思われる．また，母相に対して，EDXやEPMAによる定性分析を実施した結果，Zn, Snの他にNi, Pの一部も固溶していることが確認された．Sn, Ni, Pの原子は焼鈍中に拡散し，転位の周囲にコットレル雰囲気を形成するものと考えられる[1]−[3]．その結果，転位のひきずり抵抗が上昇し，耐応力緩和特性を向上させているものと考えられる．

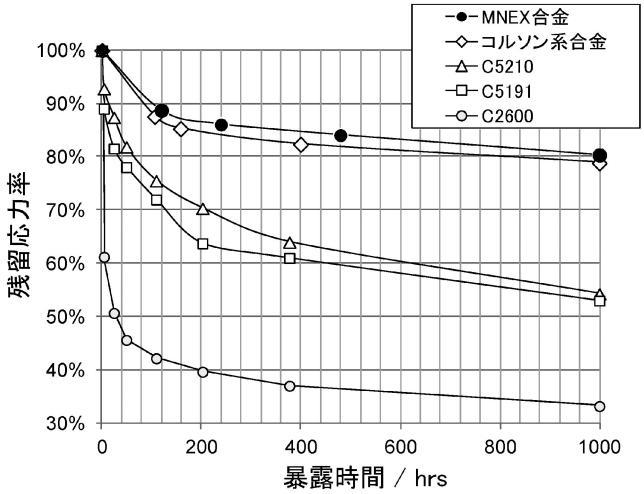

図1　各合金の残留応力率の時間依存性．
（150℃, 1000 hrs, TD，厚さ：0.25 mm）

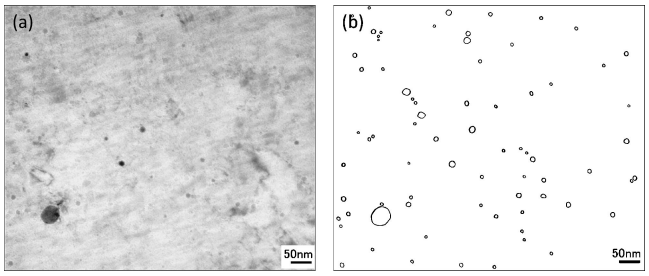

図2　MNEX合金中の析出物観察結果．
(a) TEM写真　(b) 析出物の分布

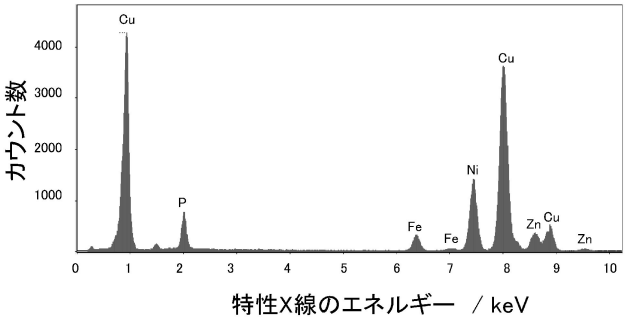

図3　析出物のEDXによる定性分析結果．

(2)　機械的特性および曲げ加工性

表2に，MNEX合金の機械的特性，150℃, 1000時間後の残留応力率および導電率を示した．ここでRD（Rolling Direction），TDはそれぞれ試験片を圧延方向およびそれと直角をなす方向からとったことを示す．MNEX合金は導電率が30％IACSを超えておりC2600に代表される黄銅系合金の25〜27％IACSよりも高く，車載端子用銅合金として使用するには十分な値である．MNEX合金の強度はRDおよび

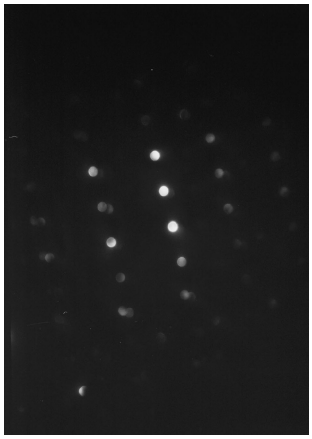

図4　析出物の電子回折像（[1$\bar{2}$0]入射）．

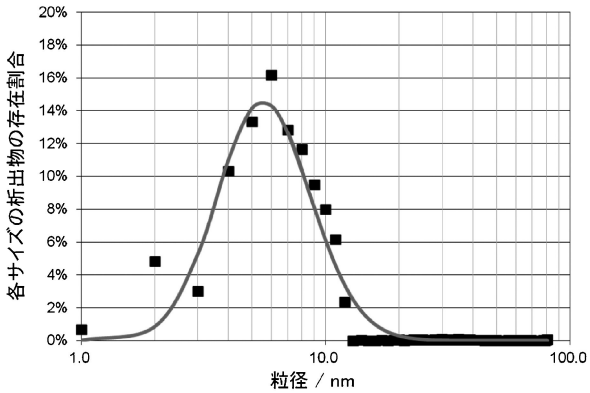

図5　MNEX合金中の析出物粒子サイズ分布．

表 2　MNEX 合金の緒特性(厚さ：0.25 mm).

方向	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	残留応力率 (%)	導電率 (%IACS)
RD	509	541	84	31
TD	528	572	80	

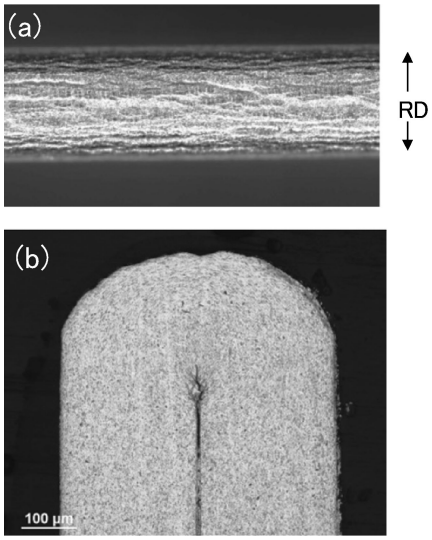

図 6　MNEX 合金の180°密着曲げ写真
(幅：10 mm，厚さ：0.25 mm).
(a) 曲げ部　(b) 断面観察写真

TD で，それぞれ 540 MPa 以上，570 MPa 以上となっておりコルソン系合金などの車載端子用銅合金と比較しても遜色のない値を有している．

微細析出物は強度と耐応力緩和特性の向上のほかに，粒界移動に対するピン止め効果もある．MNEX 合金においても微細析出物が粒界に対するピン止めとして作用することにより，母相の結晶粒は 10 μm 以下に微細かつ均一に制御されている．したがって，表 2 で示した高い強度は Zn, Sn による固溶強化，微細析出物による析出強化および結晶粒微細化強化[6]によるものと推察される．また結晶粒の微細化は強度の向上のほかに，曲げ加工性も向上させる[7]．**図 6** の RD 方向に対する180°密着曲げ結果が示しているように，MNEX 合金の曲げ加工性は良好である．このように，MNEX 合金は組成，析出物のサイズと分布および母相の結晶粒径を制御することにより，優れた耐応力緩和特性−強度−曲げバランスを発現させている．

⑶　MNEX合金の位置づけ

図 7 に各合金の Zn 量と残留応力率の関係を示した．Cu−Zn 系合金は銅合金として歴史も古く，高い強度，加工性を持つだけではなく，材料コストの面からも秀でた銅合金である．しかしながら，車載端子用銅合金として重要な耐応力緩和特性の点では図 7 に示した Cu−Zn 系合金の特性が示すように不十分であった．MNEX 合金はこの Cu−Zn 系合金の大きな弱点を克服し，特性とコストを両立させた次世代型の銅合金である．本合金にかかわる特許は日本特許第5303678号として権利化され，世界各国に出願済みである．また，銅開発協会(CDA)にて，C41125として登録された．

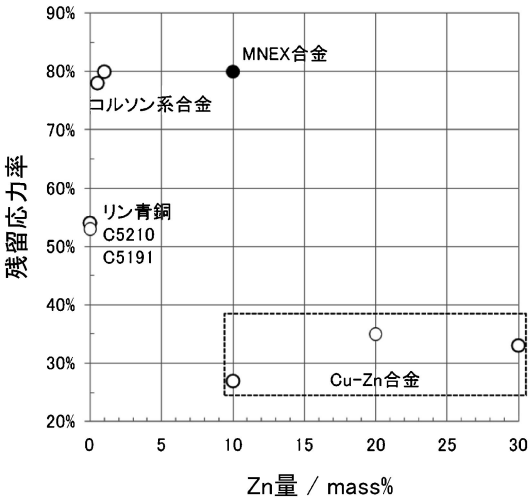

図 7　各銅合金の Zn 添加量と残留応力率の関係.
(150℃，1000 hrs，TD，厚さ：0.25 mm)

4.　本合金の将来性，発展性

開発合金「MNEX®」は，Cu−Zn 系合金として極めて優秀な耐応力緩和特性を持っており，従来のコルソン系合金と同等の特性(強度，加工性)を有していることから，車載用端子コネクターの小型化に対応できる．また，リサイクル性にも優れ，一般的なプロセスで製造できる上，高価な銅とニッケルの使用量を従来のコルソン系合金と比較して約 1 割削減し，安価な Zn を使用することで原料コストを低減しているため，金属価格高騰リスクも低減させている次世代型銅合金である．

開発合金「MNEX®」は，新興国の低価格帯自動車向けから次世代の環境対応車向け車載用端子コネクターまで幅広い展開を見込んでいる．

文　　献

(1) 野村幸矢：神戸製鋼技報，**62**(2012), 53−58.
(2) 西嶋文哉，野村幸矢，渡邊千尋，門前亮一：日本金属学会誌，**72**(2008), 427−432.
(3) 野村幸矢，三輪洋介，島田祐介，渡邊千尋，門前亮一：日本金属学会誌，**74**(2010), 325−330.
(4) 宮藤元久，細川　功，津野理一：伸銅技術研究会誌，**28**(1989), 101−108.
(5) Sung−Kyu Son，竹田真帆人，Kyu−Seop Park，三留正則，坂東義男，Ki−Woo Nam and Chan−Yong Kang：日本金属学会誌，**72**(2008), 407−412.
(6) N. J. Petch: J. Iron and Steel Inst., **174**(1953), 25−58.
(7) 山口　洋：銅および銅合金，**46**(2007), 53−58.