

粒界反応析出抑制による 疲労特性に優れた Cu-Ti 合金の開発

鎌田 俊哉¹⁾ 佐々木 史明²⁾ 菅原 章³⁾

1. 開発背景

スマートフォンに代表される携帯情報通信機器の小型化、高密度実装化に伴い、ばね・コネクタ材料として使用される銅合金材料も薄肉、細幅化され、より高い強度、優れた曲げ加工性を有することが求められている。加えて、繰り返し作動する可動片に用いられる材料には、高い信頼性、長寿命のニーズに応える、優れた疲労特性を有することが強く求められる。

Cu-Ti 合金 (C19900) は 800~1100 MPa の 0.2% 耐力を得ることが可能であり、銅合金トップクラスの高強度、耐力力緩和特性ならびに疲労特性を有しており、さらに曲げ加工性も優れていることから、スマートフォン向けのばね・コネクタ材料に適した銅合金であり、バッテリー端子や図 1 に示すイヤホンジャックなどの多くの端子に採用されている。しかしながら、部品の小型化に伴う素材板厚、板幅の減少が進む中で、高信頼性、長寿命のニーズに応じていくためには、強度、加工性や疲労特性といった材料に求められる諸特性をより一層向上していく必要がある。

Cu-Ti 合金は析出硬化型銅合金であり、800°C 以上で溶体化処理を施した後、400~500°C で時効処理を行うことで強度が大きく上昇する。時効処理では、スピノーダル分解による濃度変調組織を経て、ナノスケールの微細な準安定相 (β' -Cu₄Ti) が Cu 母相中に連続析出する⁽¹⁾。その後、時効時間の増加に伴い、粒界反応析出が生じ、結晶粒界から安定相である β -Cu₄Ti がセル状に不連続析出する⁽²⁾。本合金の強度には微細な準安定相による析出強化が寄与するが、時効時間の増加に伴い脆性である β -Cu₄Ti が粒内に成長するた

め、強度や加工性が著しく低下する。こうした β -Cu₄Ti は疲労破壊の起点にもなるため、Cu-Ti 合金の強度、加工性に加え疲労特性を向上させるためには粒界反応析出である β -Cu₄Ti の生成を抑制する必要がある。

Cu-Ti 合金の粒界反応析出を抑制する研究として、時効条件との関係について種々の検討がされている。例えば、700°C での時効処理により粒界反応析出が抑制され、粒内に Widmanstätten 型の析出物が形成されるという報告⁽³⁾⁽⁴⁾がある。しかしながら、700°C での時効処理では時効硬化量が小さくなり、高強度を得ることが困難となる。また、結晶粒界は不連続析出の核生成サイトになるため、第三元素の添加により、結晶粒界を改質し改善を図る報告⁽⁵⁾⁽⁶⁾もなされているが、第三元素の添加は新たな介在物の形成を招くため、曲げ加工性や疲労特性、プレス打ち抜き性など、他の特性への影響を慎重に調査する必要がある。Cu-Ti 合金以外にも粒界反応析出を生じる合金として Cu-Be 合金や Cu-Ni-Sn 合金などが知られているが、これらの合金系も含めて、第三元素を添加すること無く、時効処理以前の工程条件を調整することにより、粒界反応析出を抑制する方法については、これまで十分に検討されてこなかった。

著者らは、Cu-Ti 二元系合金において、製造プロセス中

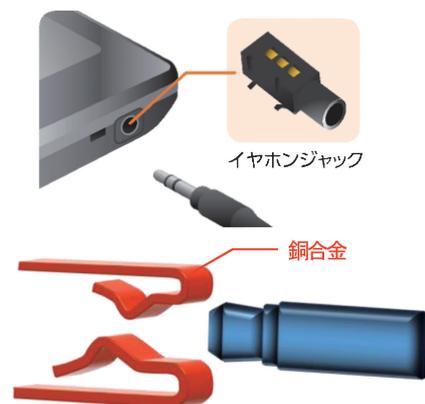


図 1 イヤホンジャック模式図。

* DOWA メタルテック株式会社 金属加工事業部：
1) 主任 2) 磐田技術センター長 3) 金属加工事業部長
Development of Excellent Fatigue Characteristic Cu-Ti Alloys
by Suppression of Grain-Boundary Reaction Precipitates;
Toshiya Kamada, Fumiaki Sasaki, Akira Sugawara (DOWA
METALTECH Co., Ltd.)
2015年10月22日受理[doi:10.2320/materia.55.15]

の各工程条件と時効処理時の粒界反応析出との関係について研究を進めることで、第三元素を添加することなく粒界反応析出を抑制する技術を開発した。また、この技術を活用することにより、従来のCu-Ti合金の強度を維持しながら、加工性ならびに疲労特性を向上させた新合金「YCuT-GM」を開発した。

2. 粒界反応析出抑制

Cu-Ti合金の一般的な製造工程では、溶解・鋳造を行い、得られた鋳塊に熱間圧延、冷間圧延を施した後に、溶体化処理を施す。溶体化処理後は冷間圧延、時効処理や低温焼鈍といった圧延と熱処理を組み合わせ、所定の板厚、狙いの

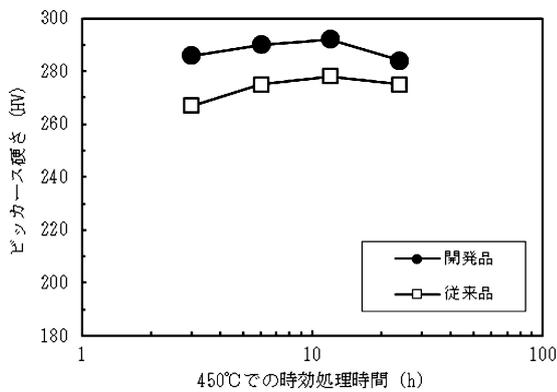


図2 時効硬化曲線。

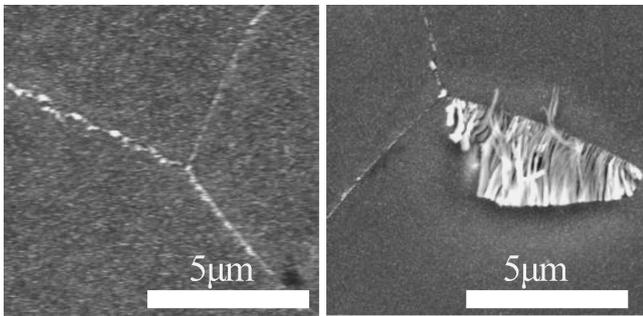


図3 12 h 時効処理後の組織写真。
(左：開発品 右：従来品)

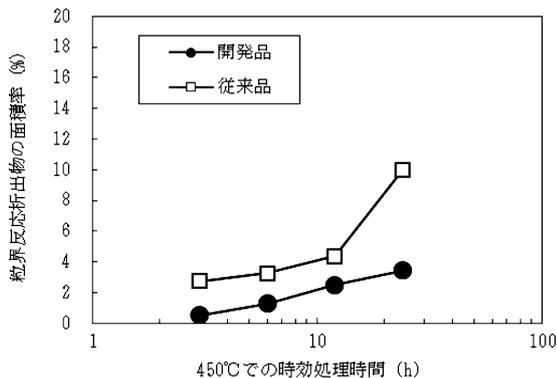


図4 粒界反応析出物の面積率の比較。

調質の板材を得る。前述の通り、時効処理時に時効時間の増加に伴い粒界反応析出が生じる。種々の調査の結果、溶体化条件を調整することにより、従来品以上の強度を維持しながら時効処理時の粒界反応析出の生成量を大幅に抑制することを可能にした。

図2に、開発品と従来品を450°Cにおいて時効処理した際のビッカース硬さの変化を示す。どちらの材料も12 h 時効処理後でピーク硬さが得られたが、開発品は従来品よりもHV15ほど高く、また3 h から24 h 時効処理後の全ての条件で開発品の硬さが高かった。

図3に、ピーク硬さが得られた450°Cで12 h 時効処理後の組織をSEMにより観察した結果を示す。一般的な溶体化条件である従来品に比べ、開発品は粒界反応析出を抑制することができている。

図4に、時効処理後における粒界反応析出物の面積率の変化を示す。従来品、開発品ともに時効処理時間の増加に伴い粒界反応析出量は増加していく。時効時間3~24 h において、従来品に比べて開発品の方が粒界反応析出物の面積率は小さく、ピーク時効の12 h 時効後には従来品の面積率4%に対し、開発品では2%と従来品の1/2以下の面積率に抑制することができた。また、過時効にあたる24 h 時効での粒界反応析出物面積率の増加の度合いも開発品の方が小さい。したがって溶体化条件を調整することにより、粒界反応析出を抑制することが可能である。

3. 曲げ加工性、疲労特性を向上したCu-Ti合金の開発

表1に強度(引張強さ、0.2%耐力)が同等になるように最終圧延加工率を調整した開発品および従来品の機械的特性を示す。また、表1に90°W 曲げにより割れを生じない最小曲げ半径、10⁶回疲労強度も併せて記載した。

図5は、R/t=0.6で90°W 曲げ(BadWay 方向)試験を行った後の表面写真である。従来品は曲げ加工部表面に割れが生じたが、開発品は割れがなく、曲げ加工性に優れているのが

表1 機械的特性。

	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	伸び (%)	90°W 曲げ MBR/t(B.W.)	10 ⁶ 回疲労強度 (MPa)
開発品	960	855	15	0.6	721
従来品	961	851	15	1.0	609

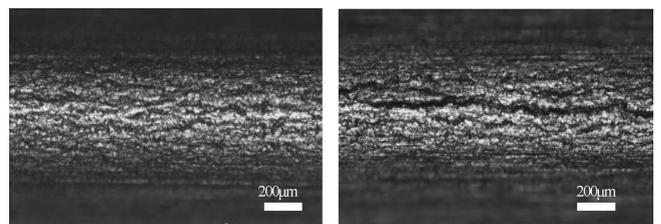


図5 90°W 曲げ(曲げ幅 W=10 mm, 曲げ半径 R/t=0.6)後の表面写真(左：開発品 右：従来品)。

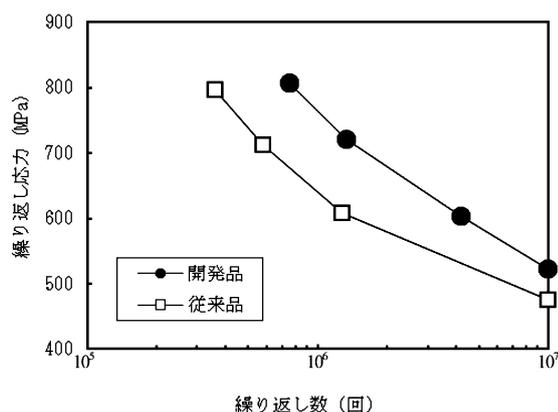


図6 S-N 曲線.

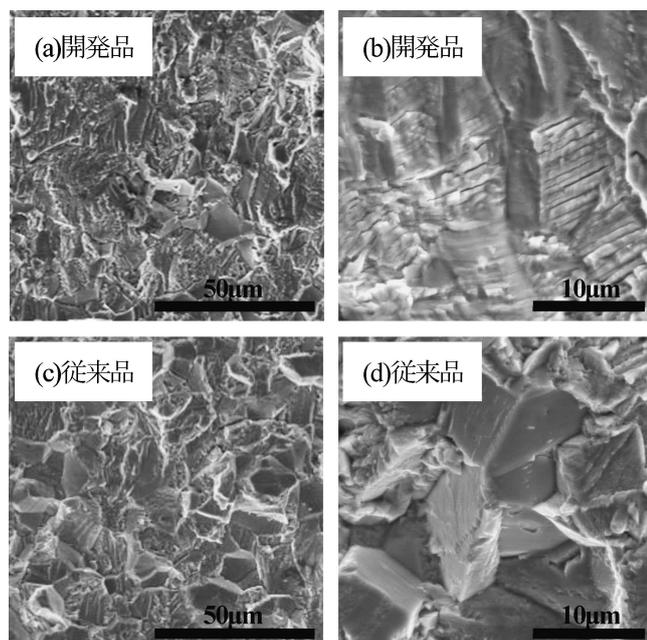


図7 疲労試験後の破面 SEM 写真.

分かる。

図6にプリー曲げ疲労試験機による開発品および従来品の疲労特性(S-N 曲線)を示す。図6より、600~800 MPaの負荷応力において、開発品は従来品に比べ2倍以上の耐久回数が得られた。また、 10^6 回耐久可能な疲労強度は、従来品の609 MPaに対し、開発品は721 MPaと100 MPa以上疲労強度が上昇しており、粒界反応析出の抑制による疲労特性向上の効果が確認された。

図7に疲労試験後の破面をSEM観察した結果を示す。図7(a), (b)の開発品の破面は、疲労破壊の一般的な特徴を示すストライエーションが観察されており、粒内破壊をしていることが分かる。これに対し、図7(c), (d)の従来品の破面は、粒状の組織が観察され、粒界破壊していることが分

る。一般に多結晶金属の疲労強度は、引張強さに比例することが知られている。また、析出物や微小欠陥、結晶粒の大きさ等の影響を受けることが知られているが⁽⁷⁾、その定量的な関係は明確にされていない。これまで示したように、溶体化処理条件を調整し、時効後の粒界反応析出を抑制した開発品は、疲労強度が大きく上昇する効果が得られた。

ここで、開発品と従来品の引張強さ、結晶粒径は同程度であり、したがって開発品は、粒界反応析出物の生成を抑制したことにより、粒内破壊を呈し疲労特性が大幅に向上したと考えられる。

これに対し、粒界反応析出量の多い従来品は、粒界反応析出物が生成した粒界をクラックが伝播し、粒界破壊に至っていると考えられる。曲げ加工に対しても、開発品は粒界反応析出物の生成を抑制したことで脆性部が減少し、曲げ加工時に粒界におけるクラックの発生が抑制され、曲げ加工性が向上したと考えられる。

4. 実績, 将来性, 発展性

第三元素を添加することなく、Cu-Ti合金の粒界反応析出を抑制する技術ならびに疲労特性を大きく向上させたCu-Ti合金に関する特許⁽⁸⁾は、現段階で世界各国に合計7件出願しており、研究成果が特許の面でも大きく展開されている。

Cu-Ti合金は、強度、曲げ加工性、耐力力緩和特性、環境面にも優れており、スマートフォン等の携帯情報通信機器向けのばね・コネクタ向けに確固たる地位を築いており、年間1,000トン以上の販売実績がある。

粒界反応析出を抑制し、疲労特性を向上させた新製品「YCuT-GM」は携帯情報通信機器向けのばね・コネクタ材料として採用が拡大しており、今後、通信機器のさらなる小型化や高密度実装化へ貢献できる可能性がある。

さらに本技術は、粒界反応析出を効果的に抑制する手段として、多くの銅合金にも応用できる可能性を秘めており、その価値は極めて大きいと言える。

文 献

- (1) W. A. Soffa and D. E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., **49**(2004), 347-366.
- (2) 千星 聡, 石黒三岐雄, 佐藤成男, 我妻和明, 高杉隆幸, 高維林, 菅原 章: 銅と銅合金, **52**(2013), 30-35.
- (3) 斎藤一男, 飯田恵一, 渡辺亮治: 日本金属学会誌: **31**(1967), 641-646.
- (4) 土井俊雄: 日本金属学会誌: **23**(1959), 347-351.
- (5) 古田 遼, 里 達雄, 小林郁夫, 手塚裕康: 銅と銅合金, **53**(2014), 55-61.
- (6) 池野 進, 佐治重興, 堀 茂徳: 日本金属学会誌, **40**(1976), 1105-1110.
- (7) Morris E. Fine(訳 森 勉): 日本金属学会会報, **20**(1981), 668-677.
- (8) 例えば, 特開2014-185370.