

耐応力緩和特性に優れる車載コネクタ用 70Cu/30Zn ベース合金「C44710」の開発

大石恵一郎^{*1)} 外 蘭 孝^{*2)}
積川靖弘^{*3)} 須崎孝一^{*3)}

1. 開発の背景

近年、自動車に対する安全性能、環境性能、快適性向上の強い要望から、自動車に搭載される電子・電気機器の多機能化、高性能化が進み、それに伴い端子・コネクタについても小型化、高性能化の要請が高まっている。車載用コネクタには、民生家電や情報機器などに用いられるコネクタと異なり、過酷な高温環境下でも確実に電気信号を送るために、端子間の接圧を長期間に渡って維持する高い信頼性が必要であり、耐応力緩和特性に優れた銅合金が求められている。

また、RoHS 指令⁽¹⁾、ELV 指令⁽²⁾に代表される鉛規制により、はんだの鉛フリー化が進む一方で、“プレスフィット接続”と呼ばれる無はんだ接続技術が注目されており⁽³⁾、プレスフィット接続においても応力緩和特性は重要である。

一方、リーマンショックを挟み2006年から2012年にかけて金属価格が急騰し、今後も金属価格の高騰リスクがあり、コストパフォーマンスの高い銅合金が望まれている。

2. 開発の概念

車載用コネクタには、例えば純銅をベースとし、特別な熱処理を必要とするコルソン合金(Cu-Ni-Si系合金)を始め様々な銅合金が使用され、欧州ではりん青銅(JIS H3110 C5191 94Cu-6Sn-P)が主に使用されている。日本で最も使用されているのが黄銅(JIS H3100 C2600 70Cu-30Zn)である。黄銅は、市販の銅合金の中で金属コストが最も低い銅合金のひとつで、固溶型銅合金でシンプルなプロセスで製造され、純銅に比べ密度が約5%低く、適度な強度と曲げ加工

性、導電性を備えている。ところが黄銅は耐応力緩和特性に乏しいため、その使用は室内に限られ、エンジンルームを始めとする過酷な高温環境下では一般に使用されていない。

近年の金属価格の高騰リスクにより、高性能で価格面に優れた銅合金が強く求められ、我々はそのニーズに応えるために、70Cu/30Znをベースとして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でき、コネクタとして十分な強度、曲げ加工性、導電性と、耐応力緩和特性に極めて優れている合金を開発した。

開発合金の代表組成を表1に示す。開発合金は、CDAにC44710として登録され、「MNEX[®]28」の商品名で販売されている。金属価格について、2012年から2014年の3年間の国内建値⁽⁴⁾、および市中の平均価格から算出し、Cuの価格を100とすると、Znは32、Niは232、Snは303であった。この値を元に計算すると、Snを多量に含むりん青銅、純銅ベースでNiを含有するコルソン合金は100を超え、黄銅は80である。開発合金はNiとSnを含むものの、Znの影響で85であり、Cuとの比重差を加味すると81である。またSnやNiは、メッキとして使用されることから、スクラップの再利用が可能となり、環境負荷を低減させる。

応力緩和特性は一種のクリープ現象であり、再結晶温度の低い黄銅は、耐応力緩和特性に劣る。黄銅にNiを10 mass%以上添加した洋白は、再結晶温度が高く、耐応力緩和特性に優れることがよく知られているが、多量のNi添加により金属価格が上り、導電率が低くなる欠点があった。開発合金は、金属コストの上昇と導電率の低下を防ぐために、Ni量を低減させつつ、主としてNiとPの作用に着目し、組成の最適化を図り、70Cu/30Znがベースでありながら耐応力緩和特性を大きく向上させることに成功している。

* 三菱伸銅株式会社

開発部：1)シニアフェロー・部長、2)副部長、3)副主任
Development of High Stress Relaxation Resistance 70Cu/30Zn Based Alloy “C44710” for Automotive Connector; Keiichiro Oishi, Takashi Hokazon, Yasuhiro Tsugawa and Koichi Suzaki (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.)

2015年10月30日受理[doi:10.2320/materia.55.108]

表1 化学成分(mass%)

	Cu	Zn	Ni	Sn	P
MNEX [®] 28	残	28	2.0	0.5	0.02

3. 開発合金の諸特性

(1) 耐応力緩和特性

図1に、Zn量を約28 mass%、Sn量を約0.5 mass%とし、P無添加と0.02 mass%P添加の場合の、Ni量と応力緩和率の関係を示す。ここで応力緩和率とは、0.2%耐力に対して80%の負荷をかけ、150°Cで1000時間保持した後にどれだけばね保持力が低下しているかを示す値であり⁵⁾、値が小さいほど耐応力緩和特性が良好である。過酷な環境で使用される車載コネクタ用銅合金では、150°C、1000時間保持後の値として20%以下を求められることが多い。図1より、Ni量が多くなるにしたがって応力緩和率が低下し、0.02 mass%Pの添加の効果により、さらに応力緩和率が低下する。2 mass%Niと0.02 mass%Pの共添加で、10 mass%Niを含有する洋白と同程度の耐応力緩和特性が得られている。

図2に28Zn, 0.5Sn一定でNiを変量したときの導電率を示す。Ni量が増すに従い導電率が低下し、Ni量が2 mass%で導電率が約20%IACSになる。導電率20%IACSは、黄銅に比べ8%IACS低いが、りん青銅より6%IACS高い。

図3に開発合金と黄銅、コルソン合金(Cu-2Ni-0.5Si)、りん青銅の応力緩和率を測定した結果を示す。150°C、1000時間保持後の応力緩和率を基準に取れば、開発合金の応力緩和率は約15%で、黄銅の1/5以下、りん青銅の1/3以下で

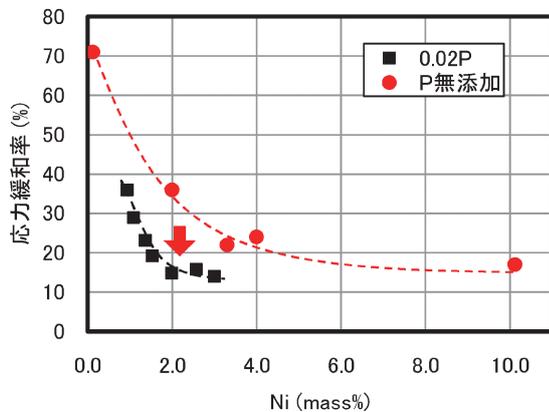


図1 Cu-28Zn-0.5Sn-Ni合金のNi量と応力緩和率の関係。

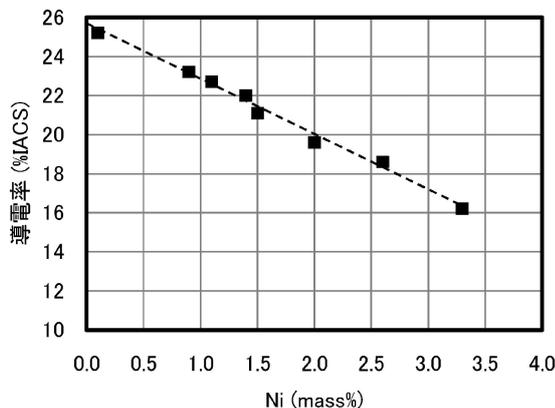


図2 Cu-28Zn-0.5Sn-Ni合金のNi量と導電率の関係。

あり、コルソン合金よりも低い値である。開発合金の180°Cでの応力緩和率は、黄銅の90°Cの値より小さいことから、黄銅に比べ、少なくとも90°C高い高温環境で使用できる。

(2) 金属組織

図4に開発合金「MNEX®28」のEBSDによるIPF mapを、図5に析出物のTEM像示す。一般的に耐応力緩和特性は結晶粒が大きいほどよく、曲げ特性、強度面からは、結晶

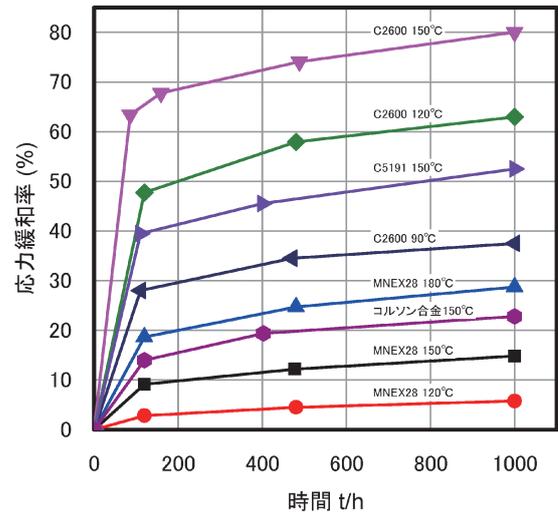


図3 開発合金と黄銅、りん青銅、コルソン合金の90°C、120°C、150°C、180°Cでの応力緩和率。

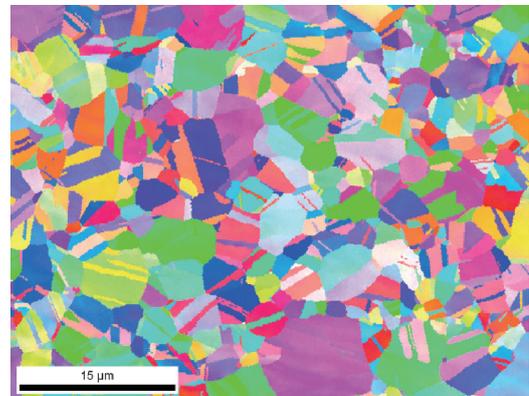


図4 MNEX28のIPF map。

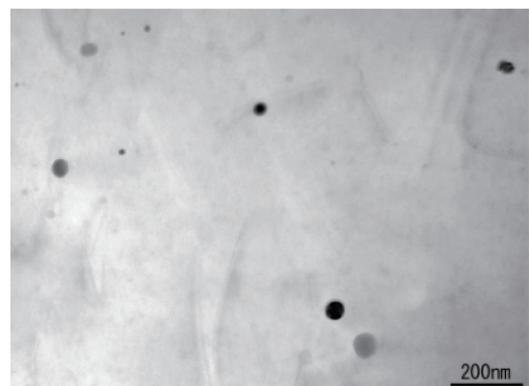


図5 MNEX28の析出物のTEM像。

表2 MNEX28の代表特性.

方向	EC %IACS	HV	TS MPa	PS MPa	EL %	応力緩和率 %
LD	20	190	585	535	19	16
TD			595	545	13	13

粒が細かいほうがよいが、MNEX28の平均結晶粒径は約5 μm であり、適切な特性バランスを得ている。

図5から粒径が50nm以下の微細な析出物が析出していることが観察され、微細析出物は、NiとPからなる六方晶のNi₂P粒子である。これらの微細析出物は、粒界に対するピン止めとして作用する効果があるため、マトリックスの結晶粒は、約5 μm と微細かつ均一に、そして容易にコントロールされる。また、固溶するNi、Pの作用により、耐応力緩和特性が向上していると思われる。

(3) 機械的性質

表2に、MNEX28の代表的な機械的特性、導電率および150 $^{\circ}\text{C}$ 、1000時間の応力緩和率を示す。LD、TDは、それぞれ試験片を圧延と平行方向、直角方向から取ったことを示す。MNEX28は、導電率が20%IACSであり、黄銅と比べてやや低いが、使用環境による温度上昇に加えて通電発熱によりコネクタの温度上昇があっても、耐応力緩和特性が良いので、コルソン合金等の車載端子用銅合金と比べて遜色ないばね性を保持する。

MNEX28の耐力はLD、TDでそれぞれ535MPa、545MPaで、コルソン合金を含め車載端子用銅合金と比較しても遜色のない数値である。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。図6のTD方向の180 $^{\circ}$ 密着曲げ試験結果が示しているように、MNEX28の曲げ加工性は良好である。

このようにMNEX28は、組成、析出物のサイズと分布、マトリックス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と強度-曲げバランスを発現させている。

(4) 耐応力腐食割れ性

図7にMNEX28とCu/15~30Zn合金の耐応力腐食割れ性試験結果を示す。応力緩和試験と同様に耐力の80%の応力を付加した状態で、特に厳しいとされるアンモニア雰囲気中に暴露し(“ASTMB858-01”, pH 10.1, 25 $^{\circ}\text{C}$ の雰囲気, 24h), 緩和率によって耐応力腐食割れ性を評価した。黄銅の問題点のひとつに耐応力腐食割れ性があり、一般的に耐応力腐食割れ性はZn量に依存するが、MNEX28はNi、Snの含有により耐応力腐食割れ性が向上し、28Znにもかかわらず、80Cu/20Znと同等の耐応力腐食割れ性を示す。

4. 開発の将来性、発展性

開発合金「MNEX[®]28」は、従来から多用されている黄銅をベースとした合金でありながら、コルソン合金と同等の応

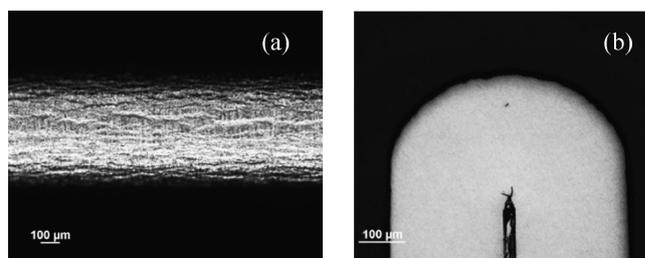


図6 MNEX28のTD方向180度密着曲げ試験結果。(a)表面 (b)断面

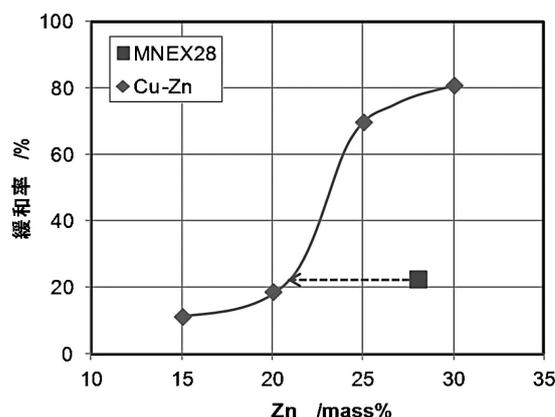


図7 MNEX28とCu/Zn合金の耐応力腐食割れ性試験結果。

力緩和特性、強度、加工性を有していることから、車載用端子・コネクタの小型化や、プレスフィット端子に対応できる。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、Znを28%使用することで原料コストを低減しているため、メタル価格高騰リスクも大幅に低減させている次世代型銅合金である。

開発合金「MNEX[®]28」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・コネクタまで幅広い展開を見込んでいる。

5. 特許

本開発合金に関わる特許は、PCT/JP2014/075735として出願済みである。

文 献

- (1) Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- (2) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles.
- (3) 野村良行, 齋藤 寧, 古川欣吾:自動車 車載用プレスフィットコネクタの開発, SEIテクニカルレビュー, 169(2006), 73-78.
- (4) 例えば, <http://www.nmm.jx-group.co.jp/cuprice/> (2015年10月19日).
- (5) JCBA T309:2004銅及び銅合金薄板条の曲げによる応力緩和試験方法.