Cu-Sn 合金の屈曲疲労特性に及ぼす結晶粒径と 錫濃度の影響

青山正義¹ 浦尾亮一^{2,*}

¹日立電線株式会社技術研究所

²茨城大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 1 (2010), pp. 49-54
© 2010 The Japan Institute of Metals

Effects of Grain Size and Sn Concentration on Bending Fatigue Life of Cu-Sn Alloy

Seigi Aoyama¹ and Ryouichi Urao^{2,*}

¹Research and Development Laboratory, Hitachi Cable, Ltd., Hitachi 319-1411

²Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

The effects of grain size and Sn concentration on the bending fatigue life of Cu-Sn alloy were studied. Both the bending fatigue test and tensile test were conducted by using a Cu-Sn alloy under 2.0 mass%Sn with grain size being controlled by annealing. We found that the smaller the grain size, the longer the bending fatigue life of the Cu-Sn alloy and the higher the Sn concentration in copper. A Long bending fatigue life for the Cu-Sn alloy obtained by increasing of 0.2%Proof Stress involves three stress-dependent factors: grain size, friction stress and Hall-Petch constant. Friction stress and the Hall-Petch constant are functions of the Sn concentration in copper. Dislocation structures were found in cell structures after the bending fatigue test observed in Oxygen-free, high-conductivity copper, while the Cu-Sn alloy revealed a uniform distribution structure of dislocation.

(Received April 3, 2009; Accepted October 1, 2009)

Keywords: grain size, copper-tin alloy, dislocation, annealing, micro structure, bending fatigue life

1. 緒 言

銅合金は、強度、導電性、耐熱性、耐食性等に優れているので、電車線導電材料、半導体電子材料、熱交換器材料などに使用されている。近年の電気電子機器の発展に伴いその用途は多様化しており、パソコン、携帯電話、ロボットや車両ケーブルなど移動体機器向けに耐屈曲疲労特性に優れた銅合金が望まれている¹⁾。屈曲疲労特性に影響を及ぼす要因として、マクロ的因子である機械的特性、ミクロ的因子である結晶粒径や屈曲疲労中に形成される転位構造等が考えられる。現在まで疲労に関する多くの研究があり、疲労機構、疲労寿命評価、損傷評価などがある。その多くは鉄鋼材料で、アルミ系材料や複合材もある²⁻⁴⁾。これに対して銅系材料の研究として、Cu-Sn 合金の加工度と疲労曲線の関係⁵⁾、銅単結晶の転位構造⁶⁾、Cu-Zn 合金の Zn 濃度と微視的構造⁷⁾などの研究があるが、多結晶体の屈曲疲労現象を理解するには、十分とはいえない。

そこで、耐屈曲疲労特性の基礎的研究として、導電材料として代表的な希薄 Cu-Sn 合金を用いて、屈曲疲労寿命に及ぼす結晶粒径の影響を系統的に明らかにしようとした。結果

の一部は日本金属学会講演データ中に示した⁸⁾。

2. 実 験 方 法

供試材として Cu (OFHC: Oxygen-free, high-conductivity copper), Cu-0.3 mass % Sn, Cu-0.7 mass % Sn, Cu-2.0 mass % Sn 合金を使用した。まず、4 種類の試料を連続鋳造機を用いて 5 mm × 10 mm の平角材の形に鋳造した。鋳造材の 293 K における導電率は、シグマテスタで測定し、Cu (OFHC) (102.5 % IACS), Cu-0.3 mass % Sn (80.6 % IACS), Cu-0.7 mass % Sn (65.5 % IACS), Cu-2.0 mass % Sn (45.1 % IACS) である。試作した試料の化学分析結果を Table 1 に示

Table 1 Chemical composition of specimens (mass in ppm).
Data marked with an asterisk (*) denotes mass%.

	Sn	S	Fe	Ag	Bi	Ni	Pb	Si	As	Sb	O
Cu (OFHC)	<1	5	<1	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	3
Cu-0.3 mass%Sn	*0.30	5	<1	4	1	1	<1	<1	<1	<1	3
Cu-0.7 mass%Sn	*0.70	5	<1	4	2	1	<1	<1	1	<1	3
Cu-2.0 mass%Sn	*2.0	6	<1	4	3	1	<1	<1	4	<1	3

* 茨城大学名誉教授 (Emeritus Professor, Ibaraki University)

した．それらを厚さ 0.2 mm まで冷間圧延し 673~1073 K で 1.8 ks 焼なましして，結晶粒径の調整をした．結晶粒径は，JISH0501 の伸銅品結晶粒度試験方法に沿って標準写真との比較で評価した．即ち，10 μm 以下は 1 μm の整数倍の値で表示した．10 μm を超え 60 μm 以下の場合には，5 μm の整数倍に最も近い値とした．60 μm を超える場合，10 μm の整数倍に最も近い値とした．上記のような結晶粒径を調整した試料から，放電加工で引張試験用試験片および屈曲疲労試験用試験片を切出した．引張試験片は幅 2 mm，厚さ 0.2 mm，標点距離 25 mm である．これをひずみ速度 $1.33 \times 10^{-2}/\text{s}$ の条件で試験し，0.2%耐力および引張強度と伸びを測定した．屈曲疲労試験片は，幅 2 mm，厚さ 0.2 mm である．屈曲疲労試験は，荷重 1 N (応力 24.5 MPa) を負荷し，試料表面に引張と圧縮の繰り返し曲げひずみを与える試験である．表面の曲げひずみは，試料の厚さ方向の中央が中立軸であるとし，中立軸から試料表面までの長さを曲げの中心から中立軸までの長さで除した値である．以下曲げひずみと記載してあるのはすべて表面曲げひずみを意味する．Fig. 1 は，屈曲疲労試験の方法を示したものである．試料は，(A) のように曲げ治具 (図中 RING と記載した) の間にセットし荷重を負荷したまま，(B) のように治具が 90 度回転し曲げを与える．この操作で，曲げ治具に接している平角材表面には，圧縮ひずみが，これに対応して裏側の表面には，引張ひずみが生じる．その後，再び (A) の状態に戻る．次に，(B) に示した向きと反対方向に 90 度回転し曲げを与える．この場合も，曲げ治具に接している平角材表面には，圧縮ひずみが，これに対応して裏側の表面には，引張ひずみが生じ，(C) の状態になる．そして状態 (C) から最初の状態 (A) に戻る．この屈曲疲労 1 サイクル (A) (B) (A) (C) (A) に要する時間は 4 秒である．試料表面の一点に注目すると，1 サイクルの間に圧縮ひずみと引張ひずみを受けることになる．90 度曲げの際のひずみは，曲げ治具の径を変えることにより，曲げひずみを $0.99 \times 10^{-2} \sim 2.44 \times 10^{-2}$ の範囲で負荷した．また，屈曲疲労試験後の試料表面状況は，走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した．屈曲疲労挙動を詳細に検討するために，Cu (OFHC) の 573 K, 1.8 ks の焼なましを追加し，結晶粒径を 10 μm に調整した．これにより，結晶粒径 10 μm に調整した 4 種類の試料，即ち Cu (OFHC)，Cu-0.3 mass% Sn (773 K, 1.8 ks)，Cu-0.7 mass% Sn (823 K, 1.8 ks)，Cu-2.0

mass% Sn (823 K, 1.8 ks) を得た．

これらの試料は，屈曲疲労特性の比較，屈曲疲労判断部近傍の表面観察および屈曲疲労の際の微細組織観察等に供した．微細組織観察は，Cu (OFHC) と Cu-0.7 mass% Sn を用いて行った．それぞれの試料の屈曲疲労試験を途中で停止し，屈曲疲労した部分にひずみがかからぬように切出し，燐酸：水 = 70 : 30% にてジェット研磨し，透過型電子顕微鏡 (TEM) により 200 kV にて透過像の観察をした．

3. 実験結果および考察

屈曲疲労寿命に及ぼす結晶粒径の影響を掌握するために，まず，焼なまし温度と結晶粒径の関係を測定し，Fig. 2 に示した．これにより，所望の結晶粒径の試料を得ることができた．

この図から Cu (OFHC) および Cu-Sn 合金の結晶粒径は焼なまし温度が高くなると大きくなること分かる．合わせて，Cu (OFHC) の結晶粒径は Cu-Sn 合金に比べて大きいことが分かる．また，低温で焼なましをすると Sn 濃度が高いほど結晶粒径は小さい．これは固溶 Sn 原子により結晶粒界の移動が抑制されるためと思われる．

次に，本研究の課題である結晶粒径と屈曲疲労寿命の関係性を明らかにするため，試料に負荷した曲げひずみと破断までの屈曲回数即ち屈曲疲労寿命 (以下屈曲疲労寿命と呼ぶ) の関係を求めた．Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ Cu (OFHC) および Cu-0.7 mass% Sn の屈曲疲労試験結果を示した．Fig. 3 に示す Cu (OFHC) の場合には，結晶粒径が小さいほど屈曲疲労寿命が長いことが分る．Fig. 4 の Cu-0.7 mass% Sn の場合には，Cu (OFHC) と同様に結晶粒径が小さいほど屈曲疲労寿命が長い．Cu (OFHC) と Cu-0.7 mass% Sn を同じ結晶粒径で比べると Cu-0.7 mass% Sn 合金は Cu (OFHC) より長い屈曲疲労寿命を示している．これらの結果を，Cu-Sn 合金の結晶粒径と破断までの曲げ回数の関係にまとめ，

Fig. 1 Method of bending fatigue test.

Fig. 2 Changes in grain size as a function of annealing temperature of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy. The annealing time of specimens is 1.8 ks.

Fig. 5 に示した. ここで, 屈曲疲労寿命の評価に結晶粒径の平方根の逆数を採用しているのは, 以下に述べる Hall-Petch の式による考察を想定しているからである.

一般的に平滑材の疲労強度は降伏応力あるいは引張強度, 硬さの増大とともに上昇することが知られている⁹⁾. このように疲労現象は, 塑性変形によるものと理解されている. 本研究の屈曲疲労現象も疲労と同様に塑性変形のしやすさに関係することは予想される. 屈曲疲労寿命が銅中の Sn 濃度と結晶粒径に影響されることが明らかになったので, 以下に示す Hall-Petch の式¹⁰⁻¹²⁾にて, 屈曲疲労寿命に及ぼす Sn 濃度および結晶粒径の影響等を考察する.

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_f / \sqrt{d}$$

ここで, σ_y は塑性変形の尺度である降伏応力である. σ_0 は結晶粒の大きさに依らない部分で転位の動く摩擦力とみなされている. d は結晶粒の平均直径, K_f は結晶粒の大きさに依存しない材料定数 (Hall-Petch 定数) である¹²⁾. まず, 塑性変形の尺度の 1 つであり工業的に強度の指標として使われる引張強度に関して検討した. Fig. 6 は Cu (OFHC) と Cu-Sn 合金について, Hall-Petch の式の要素でもある結晶粒径の平方根の逆数と引張強度の関係を示したものである.

結晶粒径が小さく Sn 濃度が高いほど高い引張強度を示す. しかし, 破断までの大きな塑性変形量に相当する引張強度と結晶粒径の平方根の逆数の間には, 測定したデータに直

Fig. 3 Changes in bending fatigue life of Cu (OFHC) as a function of grain size.

Fig. 4 Changes in bending fatigue life of Cu-0.7 mass%Sn alloy as a function of grain size.

線関係は無く, Hall-Petch の式の関係が成立してはいない. 詳細に見ると結晶粒径が大きくなると急激に引張強度が低い値を示していることが分る. 既に, 塑性加工したひずみ量が大きくかつ結晶粒径が大きい場合の塑性加工挙動については, Fujita, Miyazaki, Shibata¹³⁻¹⁴⁾ により, 試料の厚さと結晶粒径の比をパラメータとしての流動応力の変化が検討されている. 99.99 mass%純銅に関して, 結晶粒径 (65 μm) が同じ場合, 試料の厚さに関わらず, 降伏応力は同等であるが, 試料が薄い場合には降伏ひずみよりも高い負荷ひずみ量ほど, 流動応力が低下する現象が確認されている¹⁴⁾. 本実験では, 試料厚さが 200 μm であり, 結晶粒径が大きく試料内結晶粒の数が少ないので, 流動応力の低下が予想された.

Fig. 5 Changes in bending fatigue life of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy as a function of grain size. The bending surface strain is 1×10^{-2} .

Fig. 6 Changes in tensile strength of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy as a function of grain size.

本実験結果では、結晶粒が少なくかつ表面に出現している結晶の割合が多いことにより、結晶粒同士の拘束力に依存する多結晶体としての強度が得られていないものと考えられる。

次に、屈曲疲労による亀裂が発生する塑性変形初期段階を考えるために、試作した Sn 濃度の異なる試料の結晶粒径の平方根の逆数と 0.2%耐力の関係を図 7 に示した。塑性変形量の小さな 0.2%耐力のひずみの領域では、本実験で検討した範囲の Cu から 2.0 mass% Sn を含む Cu-Sn 合金まで、0.2%耐力と結晶粒径の平方根の逆数の間には、明確な直線関係があり、Hall-Petch の式が成立していることが分る。0.2%耐力は、結晶粒径が大きくなるほど小さな値を示し、結晶粒径が同じ場合では、Sn 濃度が高いほど大きな値を示すことが分る。0.2%耐力が Hall-Petch の式に適合するのは、塑性加工により導入されるひずみ量が引張強度を求めるときの破断ひずみに比べて少ないためと考えられる。ここで、図 7 に示した結晶粒径の関数で示される 0.2%耐力のデータを基に、結晶粒径を無限大に外挿することによって、転位の動く摩擦力とみなしている σ_0 を求め、さらに結晶粒径の平方根の逆数と 0.2%耐力の直線性から、その傾き Hall-Petch 定数 K_f を算出した。これらの結果を、それぞれ図 8 および図 9 に示した。図 8 は Sn 濃度と転位が動く抵抗となる摩擦力の関係である。1073 K における Sn の固溶限は 7.7 mass% である¹⁵⁾から、Cu 中の Sn 濃度が 2 mass% 以下の範囲の試料では、酸素含有量が 3 mass ppm なので、酸化物形成はほとんど無く Sn は固溶状態にある。結晶粒内を転位の動く抵抗となる摩擦力 σ_0 は Sn 濃度の増加とともに上昇している。Cu-Sn 合金において、Sn 濃度が高くなると屈曲疲労寿命が長くなる理由の一つは、素材の摩擦力 σ_0 が高くなり、結果として 0.2%耐力が高くなるためである。一方、図 9 に示した Hall-Petch 定数 K_f も Sn 濃度が増加するにつれて大きな値を示している。Suzuki¹²⁾ によれば、結晶境界が溶質原子で固着されているときには、原子の位置を安定な位置からより高いエネルギーの位置に押し上げることが多い。そのため、合金では転位が結晶粒界を通過するときの抵抗が大きく、 K_f が純金属に比べて大きくなるとされている。本研究でも同様に K_f に及ぼす固溶 Sn 原子の影響

が大きいものと推定される。これより Cu-Sn 合金において、Sn 濃度が高くなると屈曲疲労寿命が長くなる理由の二つ目は、素材の Hall-Petch 定数 K_f が高くなり、結果として 0.2%耐力が高くなるためである。理由の三つ目は結晶が細かくなることによる。既に述べたように同じ温度で焼なました場合でも Cu-Sn 合金は、Cu (OFHC) に比べて結晶粒径が小さくなるためである。

以上の結果および考察を踏まえて、結晶粒径を一定に調整して、屈曲疲労寿命に及ぼす Sn 濃度の影響に関して微視的組織観察をし、考察する。図 10 は結晶粒径を 10 μm 一定として、屈曲疲労寿命に及ぼす Sn 濃度の影響を示したものである。Sn 濃度が高いほど屈曲疲労寿命が長いことが分かる。図 11 は、図 10 に示す Sn 濃度と屈曲疲労寿命の関

Fig. 8 Relation between friction stress and Sn concentration of Cu-Sn alloy.

Fig. 9 Relation between Hall-Petch constant K_f and Sn concentration of Cu-Sn alloy.

Fig. 7 Relation between 0.2%Proof stress, grain size of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy as a function of Sn concentration.

Fig. 10 Relation between bending surface strain and bending fatigue life of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy with grain size of 10 μm .

Fig. 11 SEM images on specimen surface near fractured surface. The grain size of samples is $10\ \mu\text{m}$. The surface strain is 1×10^{-2} . (a) Cu (OFHC), (b) Cu-0.3 mass%Sn, (c) Cu-0.7 mass%Sn, (d) Cu-2.0 mass%Sn.

Fig. 12 Relation between TEM images of Cu (OFHC) and Cu-Sn alloy with grain size of $10\ \mu\text{m}$ after bending fatigue test. The bending surface strain is 1×10^{-2} . Cu (OFHC): a1, a2, a3. Cu-0.7 mass%Sn: b1, b2, b3. N : bending number (cycles).

係において、表面曲げひずみを 1×10^{-2} として、屈曲疲労試験後の破壊部近傍の試料表面状況を観察したものである。Cu(OFHC)では、凹凸が全面的に観察された。これに対し、Sn 濃度が高い試料ほど表面の突き出し、入り込みの凹凸が局所的に観察され、その量も少なくなっている。また、Cu (OFHC)、Cu-Sn 合金ともに試料表面の凹凸部にミクロ的な亀裂が観察された。転位の動く抵抗となる摩擦力、結晶粒径、Hall-Petch 定数 K_f から構成される 0.2%耐力が高い Cu-Sn 合金ほど凹凸が抑制され、屈曲疲労寿命が長くなっていることが分かる。

Fig. 12 は、結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ の場合、Cu(OFHC)と Cu-0.7 mass%Sn 試料に関して、表面曲げひずみが 1×10^{-2} の場合に、屈曲回数がゼロ回、2 回、2000 回で試験を止め、屈曲疲労部の転位の入り方と構造を TEM で観察したものである。

わずか 2 回の屈曲疲労サイクルを経た Cu(OFHC) (a2) および Sn を含む銅合金 (b2) では、転位は少ないが、2000 回の屈曲回数が多い場合は純銅 (a3) および Sn を含む銅合金 (b3) の両方ともに明確に転位が増えていることが分かる。詳細に見ると、Cu(OFHC) (a3) では、転位のセルが発達しているのに対し、Sn を含む銅合金 (b3) では、転位のセルの発達が抑制されており、発生した転位が写真に示されるように均一に全面に分布している。これより転位が固溶 Sn 原子に固着され、塑性変形の抵抗になっていると考えられる。この結果は Cu-Al 合金の疲労における転位の挙動⁶⁾や Cu-Zn 合金の疲労に及ぼす転位の挙動⁷⁾と同様に、転位セルの発達が少ないという共通して報告されている結果と同様な現象である。これらの TEM 像によるセルサイズや結晶粒界の観察結果は、試料の表面の観察から明らかになった凹凸のサイズから見た分布状況と対応していた。以上より Cu 中の Sn が固溶する濃度範囲で、Cu に Sn を添加した Cu-Sn 合金では、Cu(OFHC)に比べて塑性変形の抵抗が高くなり、屈曲疲労寿命が長くなっていると判断される。

4. 結 言

Cu-Sn 合金の屈曲疲労特性に及ぼす結晶粒径と Sn 濃度の

影響を調べた。その結果、屈曲疲労寿命は、Sn 濃度が高く結晶粒径が小さいほど長いことが分った。この屈曲疲労寿命は 0.2%耐力が高いほど長い。0.2%耐力を高める因子は、(1)結晶粒径、(2)転位の結晶粒内摩擦力、(3)Hall-Petch 定数であることが分った。ここで、転位の摩擦力と Hall-Petch 定数は、Sn 濃度の関数になっている。微細組織観察の結果、Cu(OFHC)に Sn を添加すると、屈曲疲労試験によりその転位の分布は変化し、転位のセルが発達した Cu 組織から転位が均一に全面に分布した Cu-Sn 微細組織に変化することが分った。

本実験と解析に協力された茨城大学学生 辻岡勝氏、元日立電線研究所 市川貴朗氏に感謝致します。また、本論文データに関し、討論とご助言を頂きました菅野幹宏東京大学名誉教授、東京大学 小関敏彦教授、茨城大学 伊藤吾朗教授に感謝致します。

文 献

- 1) S. Aoyama: Hitachi Cable **26**(2007) 1-10.
- 2) The Japan Society of Mechanical Engineers: *Hirousekkeibinran*, (Yokendo, 1995) pp. 1-5.
- 3) The Japan Society of Mechanical Engineers: *Hirousekkeibinran*, (Yokendo, 1995) pp. 355-361.
- 4) The Japan Society of Mechanical Engineers: *Hirousekkeibinran*, (Yokendo, 1995) pp. 380-383.
- 5) M. T. Jahn and A. R. Saavedea: J. Mater. Sci. **26**(1991) 1596-1598.
- 6) C. E. Feltner and C. Laird: Acta Metall. **15**(1967) 1633-1653.
- 7) P. Lukas and M. Klesnil: Phys. Status Solidi **21**(1967) 717-731.
- 8) T. Ichikawa, S. Aoyama, M. Tujioka and R. Urao: Collected Abstracts of the 1993 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals, (1993) p. 185.
- 9) The Society of Materials Science, Japan: Dai25kai, *Hiroukouza*, *Hirounokisotooyou*, (November 17th, 2005) pp. 6-7.
- 10) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. (London) **64**(1951) 747-753.
- 11) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst. **174**(1953) 25-28.
- 12) H. Suzuki: *Kinzokunotuyosa*, (Kaitei 1 han), (1981) AGNE, p. 197.
- 13) H. Fujita and S. Miyazaki: Acta Metall. **26**(1978) 1273-1281.
- 14) S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita: Acta Metall. **27**(1979) 855-861.
- 15) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys, Second Edition*, (McGraw-Hill, New York, 1958) p. 634.