高導電型ばね用銅合金DK-3-SHの開発*

畠山浩一**, 佐藤敏洋**, 菅原 章**

Development of DK-3-SH a High Electrical Conductivity Type for Spring Application

Koichi HATAKEYAMA, Toshihiro SATO and Akira SUGAWARA

DK-3(C19220), which is a precipitation hardening type alloy, is especially appropriate to the applications where high electrical conductivity is necessary, such as lead frames, power relays, busbars and connectors etc..

We have developed a high electrical conductivity type, spring use alloy, DK-3-SH through redevise the work-heat treatment process of DK-3, while remaining the same chemical composition as DK-3. Owing to its new work-heat treatment processes, DK-3-SH alloy has evenly dispersed minute (about 10nm in dia.) precipitates of Fe-P and Fe-Ni-P coherent with Cu matrix, thus, much more improved tensile strength, spring property fatigue strength and softening temperature etc..

The characteristics of DK-3-SH can be summarized:

- 1) The tensile strength, spring limit longitudinal modulus of elasticity, softening temperature and fatigue strength of DK-3-SH, are increased by 80N/mm^2 , 25N/mm^2 , 18N/mm^2 , 30°C and 50N/mm^2 respectively from that of DK-3.
- 2) DK-3-SH shows fairly good 90°W bend and 90° repetitive bend workability, despite its high tensile strength.
- 3) DK-3-SH also has very good reliability such as solder ability etc., and excellent corrosion resistance.

Key Words : Copper alloy, High conductivity, High strength, Spring, Precipitation, Workability, Work-heat treatment

1. はじめに

家電製品、電子機器や自動車に組み込まれているスイッチ、リレー、コネクタ類の接点ばねや接触片には、優れた導電性や耐食性、また適度のばね性と成形性を有する利点を生かして各種銅合金材料が用いられている。Fig. 1に導電率と引張強さで整理した各種銅合金の位置付けを示す。一般に銅合金の強化方法にはCuマトリックス中に添加元素を固溶させることによる固溶強化、第2相を析出させることによる析出強化等が挙げられるが、高い導電率と強度のバランスを保つためには添加元素の合計が1 mass%以下の析出強化を用いる場合が多い。当社のDK-3(C19220)も析出強化を利用した合金であり¹⁾、高い導電性を必要とする用途に適しており、半導体用リードフレーム、パワーリレー、

バスバー、端子等に広く用いられている。

しかし、近時の部品の小型化・高密度実装化に伴いこれらを構成する材料も薄肉化・細線化する傾向にあり、DK-3をはじめとした高導電型の材料に対しても強度、ばね性をはじめとして耐熱性、疲労特性、応力緩和特性等のより一層の特性の向上が望まれている²⁾。よって、著者らはDK-3の組成を変えず、その製造工程の加工熱処理工程を検討することによって、特性の向上を図った。その結果、従来より引張強さが 80N/mm^2 、ばね限界値が 25N/mm^2 、疲労強さが 50N/mm^2 及び耐熱温度が 30°C 向上した高導電型ばね用銅合金DK-3のSH材(以後DK-3-SHと記述)を得ることができた。また、特性の向上の理由として約10nmの微細なFe-P系、Fe-Ni-P系の析出物の効果によるものであるこ

原稿受付日 1997年10月13日

* ばね技術研究会 1996年度秋季講演会及び1997年度春季講演会にて発表

** 同和鉱業(株) (Dowa Mining Co., Ltd.)

Fig. 1 Relationship between tensile strength and electrical conductivity of various alloys.

とを見出した³⁾。

本報は、DK-3-SHとDK-3の製造プロセスとその強化メカニズムを検討し、次にDK-3-SH、DK-3及び汎用材について引張強さ、ばね限界値、硬さ、導電率等の1次特性や、耐熱性、疲労特性、応力緩和特性の2次特性を詳細に比較検討し、また成形加工性やはんだ付け性・耐候性、耐食性等の耐環境特性について比較検討することによってDK-3-SHの実用化の基礎とすることを目的とした。

2. 実験方法及び結果

2.1.1 DK-3-SH、DK-3の製造プロセス

Table 1にDK-3-SH(化学成分値はDK-3に同じ)の化学成分値を示す。本合金はFe、Ni、Sn、Pを含有する析出強化型の銅合金であり、Cuマトリックス中へのFe-P系、Fe-Ni-P系金属間化合物の分散析出による析出硬化と加工硬化を用いたものである。したがって、前述の化合物をできるだけ均一微細に析出させる加工熱処理プロセスを立案することが必要となる。

Table 1 Chemical composition (mass%)

Fe	Ni	Sn	P	Cu
0.20	0.15	0.07	0.06	Rem.

Fig. 2(a), (b)にDK-3-SHとDK-3の製造プロセスを示す。Fig. 2(a)に示すようにDK-3-SHの製造プロセスは、半連続鋳造によって得た約3 tonの鋳塊を熱間圧延・水急冷

(a) DK-3-SH

(b) DK-3

Fig. 2 Manufacturing processes for DK-3-SH and DK-3 alloys.

Fig. 3 Effect of cold work on the hardness and electrical conductivity of DK-3-SH and DK-3 alloys after annealing.

後に、加工歪を与えることなくそのままの板厚で昇温と冷却の温度カーブを制御した時効処理を行い、しかる後に冷間圧延と再結晶温度以下の熱処理を繰返すことで、従来のDK-3では得られなかった特性の発現が可能となった。

2.1.2 DK-3-SHとDK-3の析出物及びその強化メカニズム

Fig. 3にDK-3-SHの時効処理後及びDK-3の焼鈍後のビッカース硬さ及び導電率と冷間加工率との関係を示す。両者ともに加工率が50%まではビッカース硬さ、導電率とも同様の傾向を示すが、加工率が50%を越えると両者の傾向に差が生じてくる。具体的にはDK-3ではビッカース硬さ、導電率ともある一定の値に落ち着くのに対して、DK-3-SHはビッカース硬さは上昇し続け、加工率が90%を越えると急激に上昇する。また、これに対応して導電率は急激に低下する。両者の挙動の違いは製造プロセスの違い

Fig. 4 Transmission electron micrograph and X-ray analysis result, (a)DK-3-SH alloy, (b)DK-3 alloy.

いによって生じた析出物の形態の違いによるものと考えられる。Fig. 4 (a), (b)にDK-3-SHとDK-3の透過電子顕微鏡による析出物の観察結果を示す。DK-3-SHは、約10 nmの均一微細な析出物が観察でき、この析出物の中にはCuマトリックスと整合性を持っているものがあつた。整合析出物はFig. 3に示した高压延加工率での硬度の上昇と導電率の低下につながっていると考えられる。また、X線回折による析出物の組成の同定の結果、Fe-P系、Fe-Ni-P系の化合物であつた。一方、従来のDK-3の析出物はDK-3-SHと組成は同じであるが大きさが50~100 nmと大きく、非整合性の析出物であつた。したがって、析出物の形態の違いによって、引張強さ、硬さ、ばね限界値、縦弾性係数、成形加工性、耐熱性、疲労特性等の材料特性に違いが生じていると考えられ、各材料特性について詳細に検討した。

2.2 供試材

DK-3-SHとDK-3をFig. 2の製造プロセスによって最終板厚0.25 mmに仕上げた。また、比較材として汎用材であるC19400のSH材及びC26000のEH材を用いた。

2.3 機械的性質、導電率、及び縦弾性係数

Table 2にDK-3-SH、DK-3、C19400及びC26000の機

械的性質、導電率、及び縦弾性係数を示す。硬さ測定、引張試験、ばね限界値測定、導電率測定試験は各々、JIS Z 2244、JIS Z 2241、JIS H 3130、JIS H 0505に準拠して行った。Table 2よりDK-3-SHは引張強さ530 N/mm²、ばね限界値345 N/mm²、縦弾性係数141 kN/mm²と従来のDK-3に比較し、引張強さが80 N/mm²、ばね限界値が25 N/mm²、縦弾性係数が18 kN/mm²向上している。これら各特性の向上は先に示した約10 nmのCuマトリックスと整合性のあ

Table 2 Physical and mechanical properties

	DK-3-SH	DK-3 H	C19400	C26000
Chemical composition (mass%)	Fe	0.20	2.32	-
	Ni	0.15	-	-
	Sn	0.07	-	-
	Zn	-	0.11	30
	P	0.06	0.03	-
	Cu	Rem.	Rem.	Rem.
Temper	SH	H	SH	EH
Vickers hardness (HV)	165	135	152	165
Tensile strength (N/mm ²)	530	450	490	540
Elongation (%)	10.0	7.9	7.5	12.0
Spring limit (N/mm ²)	345	320	298	240
Electrical conductivity (%IACS)	75.0	77.0	63.6	27.0
Modulus of elasticity (kN/mm ²)	141	123	121	110

る析出物によるものと考えられる。すなわち、マトリックス中に均一微細に析出した析出物が、転位を固着することによって、引張強さ、ばね限界値、縦弾性係数等の特性を向上していると考えられる。

2.4 成形加工性

2.4.1 90°W曲げ加工

成形加工性の評価として曲げ加工、深絞り加工、張り出し加工等が挙げられるがコネクタ等のばね材では、特に曲げ加工性が重要である。そこで成形加工性の評価として、加工条件の厳しい90°W曲げ加工を行った。試験方法はJIS H 3110に準拠し、板幅 W を15.0 mm、内側曲げ半径 R を0.1 mm、曲げ半径 R と板厚 t の比 R/t を0.4とした。曲げ試験片の中央凸部断面を光学顕微鏡にて観察した結果をFig. 5に示す。一般的に同一成分の材料では引張強さと曲げ加工性は相反する傾向にあるため、DK-3-SHでも曲げ加工性の劣化(割れの発生)が予想された。しかし、Fig. 5よりDK-3-SHは R/t が0.4で、0°方向、90°方向でシワが生じている

Table. 3 Forming characteristics of various alloys

		r-Value	n-Value	Uniform elongation Eu(%)
DK-3-SH	0°	0.70	0.04	3.50
	90°	2.10	0.06	2.20
DK-3 H	0°	0.48	0.03	4.30
	90°	0.92	0.03	2.00
C194 SH	0°	0.49	0.06	4.50
	90°	1.05	0.06	2.30

ものの割れは生じておらず、また従来のDK-3及び19400よりも高力であることを併せて考えると十分な成形加工性を有していると言える。

また、曲げ加工性に影響する材料の特性値としてTable 3に塑性ひずみ比(r 値: JIS Z 2254に準拠)、加工硬化指数(n 値: JIS Z 2253に準拠)及び引張試験における均一伸び⁴⁾(局部収縮の始まるまでの伸び: Eu)の測定結果を示す。一般に板幅 W と板厚 t の比 W/t が2より小さいときは、材料を曲げると長手方向、幅方向及び板厚方向に変形するが、 W/t が8より大きいとき、幅方向の変形が拘束されて

Fig. 5 Cross section of bending test specimens.

($R/t = 0.4$)

長手方向と板厚方向のみに変形する傾向にある⁵⁾。したがって、曲げ加工性の優劣には長手方向と板厚方向の変形が重要となり、 r 値は $r \leq 1$ の方が、また n 値、 Eu は大きい方が有利であると予想される。Table 3 より、 r 値と n 値及び Eu との間には相反性があり、Table 3 と Fig. 5 を比較すると r 値が $r \leq 1$ で小さい方が曲げ加工性が優れていることがわかる。また、 0° 方向に注目すると Eu 及び n 値が大きいと曲げ加工性が優れていることがわかる。したがって、曲げ加工性は n 値、 r 値及び Eu と関係があると言える。しかしながら、 90° 方向については r 値、 n 値及び Eu だけでは必ずしも説明できず、この点についてはさらに検討する必要がある。

2.4.2 90° 繰返し曲げ性

ピン端子や IC 用リードフレーム等では、実装中にピンやリード部分の変形が生じることがあり、これを元の形状に矯正する場合がある。このとき、数回の矯正曲げを行っても材料が破断しないための延性が必要となるため、この評価として 90° 繰返し曲げを行った。試験方法はつかみ部の幅 1.5 mm、曲げ部の幅 0.5 mm、板厚 0.25 mm の試験片を打ち抜き、Fig. 6 に示す方法で 90° 繰返し曲げを行い、1 往復を 1 回と数えて破断までの曲げ回数を測定した (Table 4)。DK-3-SH の繰返し曲げ回数は試験片の方向に関係なく 6 回を越えており、MIL 規格⁶⁾ の 3 回以上を充分満足していることがわかる。

Fig. 6 Multiple 90° bend fatigue test.
(MIL-STD 211A)

この繰返し曲げ性は、板幅 W と板厚 t の比 W/t が 2 であることから先の $90^\circ W$ 曲げ加工の場合と異なり、板幅方向の変形が重要となる。したがって、 r 値は 1 より大きい方が有利と考えられる。また、繰返し変形していくときに材料の加工硬化が起こるため、 n 値はできるだけ大きい方が有利と考えられる。さらに繰返し曲げ前の材料の硬さと塑性変形後の硬さの差についても重要であると考えられる。

Table 4 の DK-3-SH と DK-3 の繰返し曲げ回数と、先に示した Fig. 3、Table 2 及び Table 3 の加工硬化曲線や特性値をもとに考えると、DK-3-SH の r 値、 n 値は DK-3 に比べて大きい。また、繰返し曲げ加工によって破断に至るときの硬さが、塑性変形後の硬さに対応すると考え、99 % の

Table 4 Result of multiple 90° bend fatigue test

	L.D.	T.D.
DK-3-SH	6.4	7.8
DK-3	5.9	5.2
C19400	4.5	4.6

圧延加工率を加えたときの硬さを限界硬さと定義すると、DK-3 の変形前の硬さと限界硬さの差は HV で 7 であるのに対して、DK-3-SH での差は HV で 20 と大きい。したがって、 r 値、 n 値及び繰返し曲げ前の硬さと限界硬さの差が大きい点で DK-3-SH が有利であり、繰返し曲げ回数が DK-3 に比べて多かったと考えられる。

2.5 耐熱性

DK-3-SH を各温度で 30 min 加熱保持後、常温にて硬さ、引張強さ、伸びを測定した結果を Fig. 7 に示す。また、加熱温度と硬さの関係を DK-3、C19400 と比較した結果を Fig. 8 に示す。ここで耐熱温度を加熱後の硬さが初期硬さの 80 % となる温度⁷⁾ とすると、DK-3-SH は 470°C であり、DK-3 の 440°C と比べ 30°C 向上している。これは、先に示した均一微細かつ整合な析出物が回復・再結晶の過程にお

Fig. 7 Softening behaviour of DK-3-SH alloy.

Fig. 8 Softening behaviour of various alloys.

Fig. 9 S-N curves of various alloys.

いて転位の移動、結晶粒界の移動等を抑制しているためと考えられ、その結果として耐熱温度が向上しているものと考えられる。また、C19400の耐熱温度は390℃であることから、DK-3-SHは汎用材に比べても高い耐熱性を有していることがわかる。したがって、実装工程で特に熱的負荷が問題となるような工程に対しても極めて望ましい材料であると言える。

2.6 疲労特性

疲労試験は、JIS Z 2273 に準拠して行った。なお、試料採取方向は圧延方向に平行とした。Fig. 9 にSK-3-SH, DK-3, C19400の疲労特性を示す。DK-3-SHは疲労強さが210 N/mm²と従来のDK-3, C19400に比べ50 N/mm²向上している。一般に疲労強度に影響する要因は、試料への切り欠き、寸法の他に表面状態(表面の凹凸、表面加工硬化層、表面残留応力)、結晶粒径、介材物(溶解・鑄造過程で混入した非金属介在物、第2相析出物)、及び疲労環境等である⁹⁾。

Fig. 10 Stress relaxation rate at 150℃

DK-3-SHの疲労特性が向上した理由は、第2相析出物の形態、即ち、析出物の大きさが小さく、Cuマトリックス中に均一に分散しており、また析出物がCuマトリックスとの整合であることが挙げられる。

2.7 耐応力緩和特性

応力緩和試験は、両持ち形式を用い⁹⁾負荷応力を400 N/mm²、加熱温度を150℃、加熱時間を1000hとした。

Fig. 10よりDK-3-SHは150℃、1000hにおける応力緩和

Fig. 11 An example of meniscus graphs of solderability test

Table 5 Result of solderability test

	T(s)
DK-3-SH	0.70
DK-3	0.75
C19400	0.85

Fig. 12 Surface of bending test specimens after aging at 150°C for 500h.

- (a) DK-3-SH : no peening is observed
 (b) Another alloy : peening is observed

和率が約 10 % と C19400 とほぼ同等であり、高導電型銅合金の中にあつて耐力力緩和特性に優れていると言える。また DK-3-SH が DK-3 よりも耐力力緩和特性に優れていることは、前述した析出物の大きさや分布の違いによると考えられる。

2.8 はんだ付け性、はんだ耐候性

部品の小型化・高密度実装化に伴い、材料のはんだ付け面積も狭小化することからはんだ付け時のぬれ広がり、また使用環境下での劣化の問題が重要となる。はんだ付け性及び耐候性の試験方法は、幅 10 mm、長さ 60 mm の試験片を 10 % H_2SO_4 で酸洗、洗浄、乾燥後、メニスコグラフ法により評価した¹⁰⁾。はんだは Sn-40 % Pb (H60A) はんだを用い、フラックスは市販のロジン系弱活性フラックス (RM611) を用いた。はんだ槽温度は $235 \pm 3^\circ C$ とし、ぬれ時間は試験片を浸漬後浮力がゼロになるまでの時間とし、各条件の試験片数を 5 とした (JIS C 0053 に準拠: Fig. 11)。Table 5 より DK-3-SH ははんだぬれ時間が 0.70 s であり、C19400 に比べても短いことから、実用上問題ないと言える。

また、得られたはんだ処理材を 150 °C の温度で 500 h 加熱(大気中)後、常温で内側曲げ半径 R が 0.3 mm で 90° W 曲げを行い、はんだの耐熱密着性を調査した。Fig.12は曲げ部の観察結果であり、DK-3-SH には剥離は観察されず密着性は充分であった。さらに加熱後のはんだ処理材断面を EPMA によって観察した結果を Fig. 13 に示す。一般に添加元素に Fe, Ni 等の遷移金属が含まれている場合、これらの元素が母材と Cu-Sn 拡散層の界面に濃縮される現象が知られている^{11) 12)}。

Fig. 13より、DK-3-SH においても母材と Cu-Sn 拡散層の界面に Fe, Ni の濃縮層と推定される層が僅かに観察されるが、剥離試験によってはこの部位での剥離は起こらなかった。以上より、DK-3-SH のはんだ耐候性は実用上問題

ないと考えられる。

2.9 耐力力腐食割れ性

部品に組み込まれた材料が腐食性の環境下で引張応力を受けると、著しく劣化し割れを生じる場合がある。この耐力腐食割れは種々の環境で生じることが報告されており¹³⁾、銅合金ではアンモニアによる試験が一般的である¹⁴⁾。試験方法は、幅 10 mm、長さ 150 mm の試験片について切断面のバリ取り後、中央部表面に負荷される最大曲げ応力を $400 N/mm^2$ になるようにアーチ状に曲げ、12.5 % アンモニア水溶液を入れたデシケータ内に保持した。150 h 保持後、試験片を取り出し光学顕微鏡にて 50 倍に拡大して割れの有無を確認した。さらに試験片表面を塩化第二鉄で数秒間腐食後、150 倍に拡大して結晶の粒界及び粒内での割れの有無を観察した結果、DK-3-SH, DK-3, C19400 では割れは確認されず、耐力力割れ性に優れていた。しかし、C26000 は 2 h 以内に割れが発生した。

2.10 耐食性

DK-3-SH, DK-3, C19400 及び C26000 の各試験片に対して塩水噴霧試験(JIS Z 2371 に準拠)を 48 h 行い、試験後の表面状況を観察した。その結果 C26000 では、主に白色の腐食生成物が不均一に生成しているが、DK-3-SH, DK-3 及び C19400 では均一な腐食であり、点食等の腐食は確認されなかった。

3. まとめ

高導電型銅合金 DK-3 の組成を変えずに加工熱処理に工夫を加えることで、約 10 nm の微細な Fe-P 系及び Fe-Ni-P 系の析出物を析出させ、DK-3 の強度、ばね性、耐熱性、疲労特性等を大幅に向上した高導電型ばね用銅合金 DK-3-SH を得ることができた。結果を以下に要約する。

- (1) DK-3-SH の引張強さ、ばね限界値、縦弾性係数、耐熱温度、疲労限が従来の DK-3 に比較し、各々 80 N

Fig. 13 Composition (backscattered electron image) and X-ray images of cross section for dip soldering layer heated at 150°C for 500h.

/mm², 25 N/mm², 18 N/mm², 30 °C, 50 N/mm²向上した。

- (2) DK-3-SH は、 R/t が 0.4 の 90° W 曲げが可能であり、また 90° 繰返し曲げが 6 回以上可能で異方性も小さい。90° W 曲げ加工性や 90° 繰返し曲げ加工性と材料の特性値との関係を調査したところ、90° W 曲げは n 値及び均一伸びが大きい方が、 r 値が 1 より小さい方が有利であった。一方、90° 繰返し曲げは n 値及び r 値が大きい方

が、繰返し曲げ前の硬さと限界硬さの差が大きい方が有利であった。

- (3) DK-3-SH は、はんだ付け性が良好であり、また、はんだ耐候性では母材と Cu-Sn 拡散層の界面に Fe, Ni の濃縮層が僅かに観察されたが、この部位での剥離は起きず問題なかった。さらに耐応力腐食割れ性、耐食性も従来材と同等で優れており、実用材として充分適用できると言えた。

以上の結果より, DK-3-SH は従来のDK-3 の特性を著しく向上したものであり, スイッチ, パワーリレーやIC用リードフレーム等の高い電気伝導性と強度を必要とする材料として好適であると言える。

4. 参考文献

- 1) 大山 繁, 中島和隆, 金原尚之, 田中敏和, 河口文彦: 伸銅技術研究会誌, 23(1984),103.
- 2) 西畑三樹男, 菅原 章: 日本金属学会会報, 32-5 (1991),334.
- 3) 畠山浩一, 佐藤敏洋, 菅原 章: ばね技術研究会, 1996年度秋季講演会講演論文集(1996),9.
- 4) 富岡靖夫, 三宅淳司: 伸銅技術研究会誌, 33(1994),232.
- 5) J.H.Mendenhall: Understanding Copper Alloys, John Wiley & Sons, (1980),178.
- 6) MIL-STD-202F, Method 211A, (1980).
- 7) 宮藤元久, 中島安啓, 斎藤明敏: 伸銅技術研究会誌, 25(1986)154.
- 8) 例えば, 疲労設計便覧, 日本材料学会編, 養賢堂, (1995)
- 9) 菅原 章, 花 佳武, 西畑三樹男: 日本電子材料技術協会会報, 28(1996)25.
- 10) 菅原 章, 山村タイ: 材料試験技術, 39-1(1994)65.
- 11) 稲葉道彦, 本間三規, 手島光一, 平尾 修, 桜井寿春: 日本金属学会誌, 48(1984)863.
- 12) 西畑三樹男, 大山 繁, 菅原 章: ばね論文集, 37(1991)9.
- 13) 菅原 章, 山村タイ: 材料試験技術, 37-4(1992)60.
- 14) E.Mattsson: Electrochimica Acta, 3(1961)279.