

耐応力腐食割れ特性に優れた Cu-Zn 系合金の開発

松野下 裕貴 久保田 賢治 伊藤 優樹
森 広行 森川 健二 牧 一誠

Development of Cu-Zn Alloys with Improved Stress Corrosion Cracking Resistance

Hirotaka MATSUNOSHITA Kenji KUBOTA Yuki ITO
Hiroyuki MORI Kenji MORIKAWA Kazunari MAKI

Abstract

Cu-Zn(-Sn) alloys are one of the most promising materials for automotive applications for their cost-effectiveness compared to other Cu alloys. However, such alloys are also known to undergo stress corrosion cracking (SCC) especially in an ammonia atmosphere. In this study, the influence of manufacturing conditions on SCC resistance properties of Cu-Zn(-Sn) alloys was investigated by examining the effect of rolling reduction ratio and grain size. Greater SCC resistance was obtained with increasing reduction ratio or with decreasing grain size. Increasing reduction ratio caused the grains to elongate and to have higher aspect ratio, which may have led the cracks to travel laterally along the grain boundaries over a longer distance, thereby retarding inward propagation. In addition, electrochemical measurements confirmed that anodic polarization curves differed between samples varying in reduction ratio, indicating influence on dissolution behavior. EBSD analyses also revealed change in crystallographic orientation distribution with change in reduction ratio, with higher reduction ratio leading to decrease in area fraction of $\langle 112 \rangle$ and increase of $\langle 110 \rangle$. Thus, the corrosion rate of $\{112\}$ was likely to be faster than that of $\{110\}$ obtained by higher reduction ratio, suggesting that dissolution behavior may depend on the atomic density of crystallographic planes on the corroding surface. The study showed that SCC resistance properties of Cu-Zn(-Sn) alloys can be improved through a rolling process with high reduction ratio, without change of composition.

キーワード：Cu-Zn 系合金，耐応力腐食割れ特性，機械的特性，結晶粒径，組織制御

1. 緒言

車載用端子コネクタなどにおいて、銅合金には強度、導電性、耐応力緩和特性をはじめとした優れた特性に加えて、低コストであることが望まれている。そこで、Cu より金属価格の安い Zn を多く含む Cu-Zn 系合金は有望な合金と考えられる。最近では、Cu-Zn 系合金に Sn を添加することで、強度、耐応力緩和特性向上のみならず、スクラップのリサイクル性を向上させ、特性とコストを兼ね備える合金として Cu-Zn-Sn 系合金¹⁻⁴⁾ が注目されている。

Cu-Zn(-Sn) 系合金には課題となる特性の一つに応力腐食割れ (SCC: Stress Corrosion Cracking) がある。SCC は材料、環境、(引張) 応力の 3 因子が特定の条件に揃った場合に発生するが、車載用端子は常時負荷のかかる部品であり、使用環境も変更できないために、材料によっては SCC を起こす恐れがある。一般に、Cu-Zn 系合金は Zn 量の増加とともに SCC の感受性が上昇することが知られ

ており⁵⁾、現在 SCC の対策として、工業的には Zn 量を低減させるまたは Zn を添加していない高価なりん青銅などに材料自体を置き換えるといった方法が取られている。また、新たな元素による耐 SCC 性向上も試みられている⁶⁾。しかし、これらの手法はコスト増につながるため、Zn 量を減らさず、かつ添加元素を用いない方法にて Cu-Zn 系合金の耐 SCC 性を向上させることが望まれる。ここで、銅および銅合金の SCC の感受性に影響を及ぼす因子として微細組織や冷間加工による残留応力について議論されているが^{5,7-10)}、統一的な理解には至っておらず、耐 SCC 性と微細組織について検討の余地があるものと考えた。本研究では仕上圧延率および結晶粒径が耐 SCC 性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

サンプルは Cu-10Zn 合金 (C2200)、Cu-Zn-Sn 合金 (10 mass% Zn-0.6mass% Sn) とした。各サンプルは大気中で溶解・铸造した。得られたそれぞれの鋳塊を 800℃ 以上

に加熱した後、厚みが約 10 mm となるように熱間圧延をした。その後、冷間圧延率依存性の調査のため最後の冷間圧延率を変量することから、最終のサンプル厚みが約 0.6 mm となるように圧延率を変えて冷間圧延を実施した。冷間圧延後のサンプルは結晶粒径を変量する目的で、500–750℃の温度で再結晶熱処理を施した。本熱処理によってサンプルの初期粒径は約 3–60 μm となった。その後、圧延によって結晶組織を変量させることを目的として、0–75%で冷間圧延を行った。冷間圧延後の残留応力を軽減することを目的として、下記に記載する各試験片サイズに切断後、350℃で歪み取り焼鈍を行った。

この薄板から長辺が RD 方向と平行になるようにサンプルを採取し、引張特性と耐 SCC 性について評価を行った。引張試験は平行部が幅 5 mm、長さ 24 mm の試験片を用いた。応力腐食試験は Thompson 法に準じて実施した。幅 10 mm、長さ 60 mm で切り出し、図 1 のようにループ状にしたサンプルを 1–5% NH_3 溶液を用いた湿潤アンモニア雰囲気中に暴露した。サンプルは 24 時間毎に取り出してループ端の距離 D を測定し、試験前のループ端間隔との比を残留応力率として耐 SCC 性を評価した。

Cu-Zn-Sn 系合金における微細組織が腐食挙動に与える影響を調査するため、分極曲線を測定した。応力腐食試験の環境を再現するために、サンプルは応力腐食試験と同じループ状のものとした。ループの頂点のみ $\Phi 6$ mm の開口部を設けその他の部位はマスキングした。分極曲線の測定は自然浸漬電位から走査を開始し、カソード分極は最終電位 -0.5 V まで、アノード分極は $+0.1$ V まで、1 mV/s で走査し応答電流を記録した。参照電極は Ag/AgCl を、対極には Pt 板を用いた。従来研究¹¹⁾で示されているように、Cu-Zn 合金のアンモニア雰囲気におけるカソード反応は Cu^{2+} のアミン錯体が酸化剤として重要な役割を果たす。このため、カソード分極曲線測定では Cu^{2+} を含む、0.1M CuSO_4 + 0.1M NH_4OH 溶液 (pH=9) を用いた。アノード分極曲線測定時に、溶液中に Cu^{2+} を含むと Cu^{2+} の還元電流とサンプル溶解に伴う酸化電流が混成して測定されるため、メタル溶解に伴う局部アノード分極曲線の測定が困難になる。このため、酸化剤となる Cu^{2+} を除いた 0.1M NH_4OH 溶液 (pH=9) を用いて測

定した。溶存酸素濃度を一定値とするために、アノード分極曲線測定溶液には測定前に空気を吹き込んだ。

組織観察は各試料の ND 面または TD 面に対して、EBSD 測定装置付き走査電子顕微鏡 FEI Quanta450FEG を用い、加速電圧 15 kV および 25 kV にて実施した。

3. 実験結果

初期粒径 7 μm の Cu-Zn 系合金の仕上圧延率を変量した TD 面の組織を図 2 に示す。図 2(a, c, e, g) は KAM (Kernel Average Misorientation) マップ、図 2(b, d, f, h) は IPF (Inverse Pole Figure) マップであり、信頼性の低い CI (Confidence Index) 値 0.1 未満の測定点を除いてある。さらに、IPF マップにおいては方位差が 15° 以上の粒界を黒線で示してある。図 2(a, c, e, g) の KAM マップから圧延率の増加とともに残留歪も増加し、25%圧延で粒界近傍に歪が集中する傾向が見られ、さらに加工することにより粒界に集中していた歪は均一化することが分かった。また、その組織形態としては結晶粒が圧延によって引き伸ばされており (図 2(b, d, f, h))、そのアスペクト比が 10 を超えるものの面積率は圧延率が 0%、25%、50%、75%のものでそれぞれ 0%、2%、16%、57%と、高圧延率材で劇的に増加していた。

降伏応力に対する圧延率、結晶粒径依存性を図 3 に示す。Cu-Zn-Sn 系合金は Cu-Zn 系合金より降伏応力が高く (図 3(a))、Sn の固溶強化によるものと考えられる。さらに、Cu-Zn-Sn 系合金と Cu-Zn 系合金の初期粒径はそれぞれ 3 μm 、7 μm であり、Cu-Zn-Sn 系合金の方が粒径が小さかったことも一因と考えられる。図 3(b) に示すように Cu-Zn 系合金 50%圧延材の降伏応力は結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例しており、ホール・ペッチ則に従うことが確認された。本研究で得られたホール・ペッチ係数 1.83 は文献値¹²⁾の 2.19 とほぼ同じであった。

図 4 に応力腐食試験結果を示す。図 4(a-c) は Cu-Zn-Sn 系合金 3 μm 材、Cu-Zn 系合金 7 μm 材の応力腐食試験結果である。残留応力率は NH_3 濃度の上昇および暴露時間とともに低下する傾向が確認されたが、圧延率の高い 75%圧延材の低下は小さく、いずれの条件でも 96 時間後も 80%以上の高い残留応力率を示した。また、この 2 つの合金の粒径の違いや Sn 添加が耐 SCC 性に及ぼす影響は小さい。圧延率が高いものは耐 SCC 性が良好な傾向であるものの、25%圧延で一度耐 SCC 性が低下している。一般に、冷間加工を施すと残留応力により耐 SCC 性は低下するとされているが、加工度の増加とともに単調に低下するわけではなく、強加工ではむしろ耐 SCC 性が向上する傾向があるとされており⁹⁾、本結果も一致する。高圧延率では図 2(e, g) のように圧延率の増加とともに粒界に集中していた歪が均一化し、粒内と粒界の歪エネルギー差が小さくなることで、耐 SCC 性が向上したと考えられる。しかし、EBSD 分析結果により 25%の圧延では

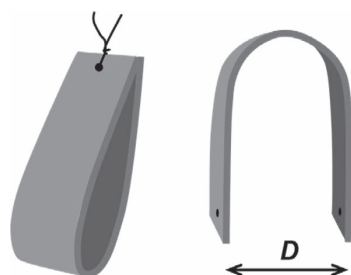


図 1 応力腐食割れ試験片の模式図

Schematic illustrations of stress corrosion cracking test specimens.

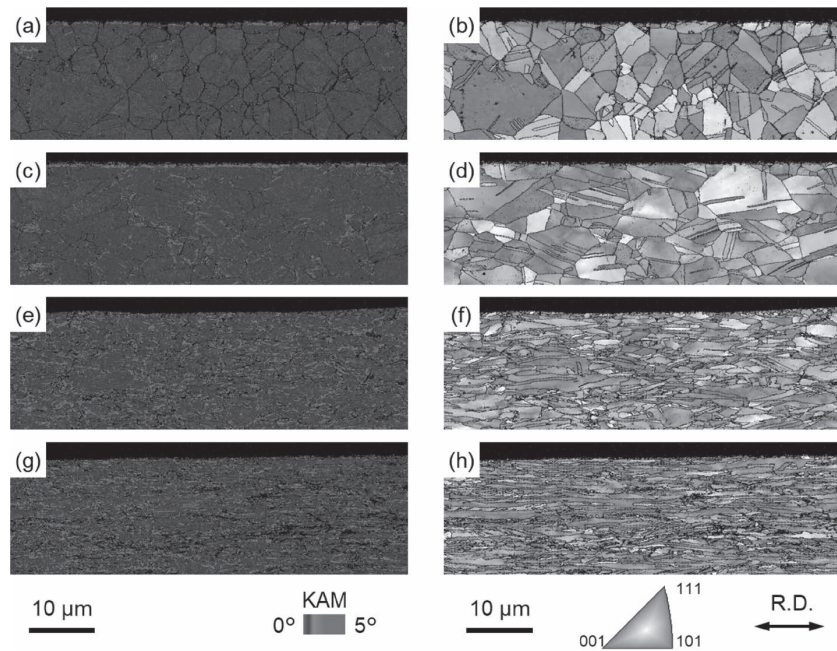


図2 圧延率を変量した結晶粒径 $7\mu\text{m}$ の Cu-Zn 合金の (a, c, e, g) KAM マップ, (b, d, f, h) IPF マップ (a, b) 0%, (c, d) 25%, (e, f) 50%, (g, h) 75%

(a, c, e, g) KAM maps and (b, d, f, h) IPF maps of Cu-Zn alloy with grain size of $7\mu\text{m}$ rolled with reduction ratio of (a, b) 0%, (c, d) 25%, (e, f) 50%, (g, h) 75%.

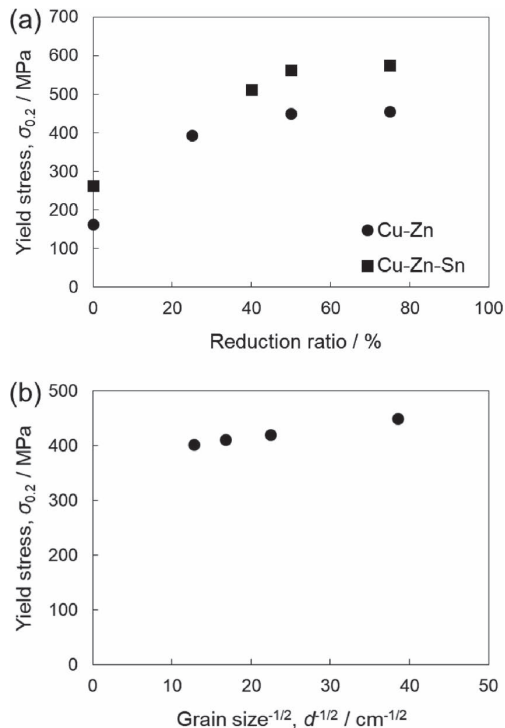


図3 50%圧延した Cu-Zn 合金の降伏応力と (a) 圧延率, (b) 結晶粒径の関係

圧延率依存性は結晶粒径 Cu-Zn 合金 $7\mu\text{m}$, Cu-Zn-Sn 合金 $3\mu\text{m}$ のもの

Relationships between yield stress and (a) reduction ratio, (b) grain size of Cu-Zn alloy with reduction ratio of 50%. Reduction ratio dependence is of Cu-Zn alloy with grain size of $7\mu\text{m}$ and Cu-Zn-Sn alloy with $3\mu\text{m}$.

歪が粒界に集中していることが確認された (図2(c))。従って、25%圧延材は粒界が腐食され易く、耐 SCC 性が低下したものと考えられる。また、Cu-Zn 系合金 50%圧延材において結晶粒径が小さい $7\mu\text{m}$ 材で耐 SCC 性が著しく高くなることが確認された (図4(d-f))。結晶粒径の減少により粒界近傍の応力集中が小さくなり、歪が均一化したことによるものと考えられる。宮本らは $1\mu\text{m}$ までは粒径の減少とともに耐 SCC 性が向上すると報告しており¹⁰⁾, μm オーダーの粒径で試験した本研究でも同様の結果である。応力腐食試験結果から、結晶粒径は数 μm とし、高い仕上圧延を施すことが耐 SCC 性の観点からは望ましいと考えられる。

仕上圧延率によって耐 SCC 性が異なることが確認され、組成だけでなく微細組織が耐 SCC 性に影響を及ぼすことが示唆された。そこで、微細組織が異なる材料の腐食挙動を調査するため、分極曲線測定を実施した。図5に測定結果を示す。カソード分極曲線は、傾きが見られるとともに、圧延率によらずほぼ同じ挙動を示した。微細組織が異なっても、カソード反応活性は影響を受けていない。アノード分極曲線では、圧延率が増加するに従って電流密度が低下する傾向がみられ、微細組織の違いによりメタルのアノード反応速度が影響を受けている。そして、圧延率が大きくなるほどのアノード反応速度が低下する傾向は応力腐食試験結果の傾向と一致する。

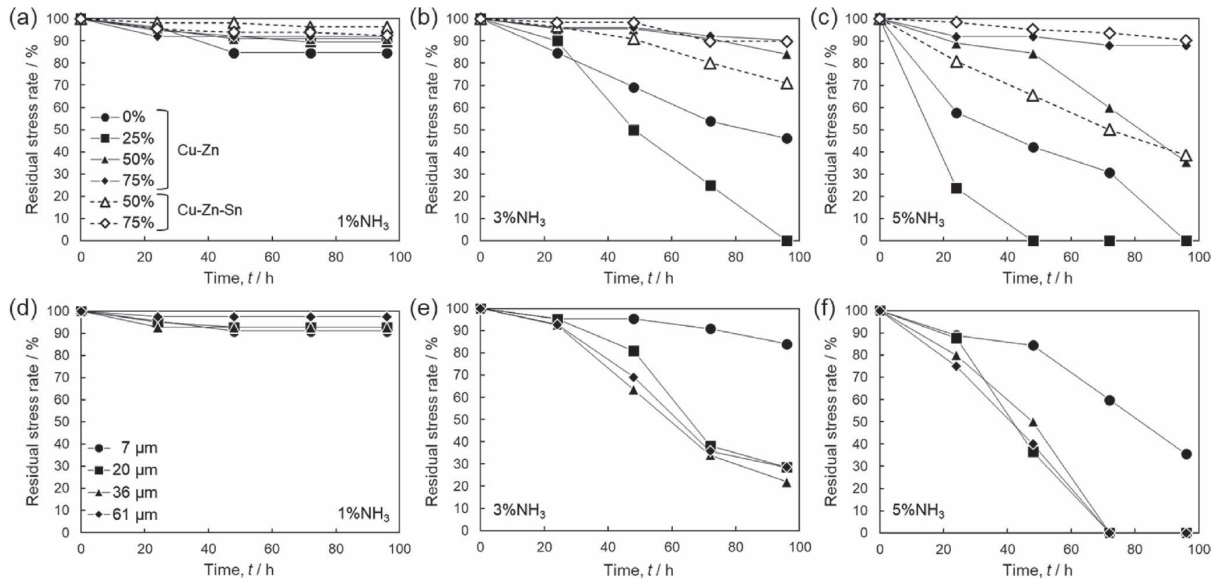


図4 残留応力率と暴露時間の関係 (a, d) 1% NH₃, (b, e) 3% NH₃, (c, f) 5% NH₃
 (a-c) 結晶粒径 Cu-Zn 合金 7 μm, Cu-Zn-Sn 合金 3 μm の圧延率依存性, (d-f) 圧延率 50% の Cu-Zn 合金の結晶粒径依存性

Relationships between residual stress rate and exposure time under (a, d) 1% NH₃, (b, e) 3% NH₃, (c, f) 5% NH₃. (a-c) reduction ratio dependence of Cu-Zn alloy with 7 μm and Cu-Zn-Sn alloy with 3 μm, (d-f) grain size dependence of Cu-Zn alloy with reduction ratio of 50%.

4. 考察

応力腐食試験時のカソード反応は、分極曲線に傾きが存在することから、本系はアノード・カソード混合律速であり、メタルのアノード溶解特性の差が、応力腐食環境における腐食速度に影響を与えることが予想される。微細組織が異なるとアノード溶解特性が影響を受ける原因について考察する。多結晶銅の溶解速度は結晶方位分布の影響を受けることが知られており¹³⁾、この影響について検討した。EBSD により Cu-Zn-Sn 合金の表面 (ND 面) の結晶方位分布を分析した結果を表 1 に示す。圧延率の増加とともに <112> の面積率が減少し、<110> の面積率が増加する傾向が確認され、他の方位については圧延率によらずおおそ同じ面積率であった。分極曲線測定結果では <112> の面積率が減少するとアノード反応速度が低下することから、{112} が比較的腐食しやすいものと推察される。ここで、硫酸中における純銅単結晶の腐

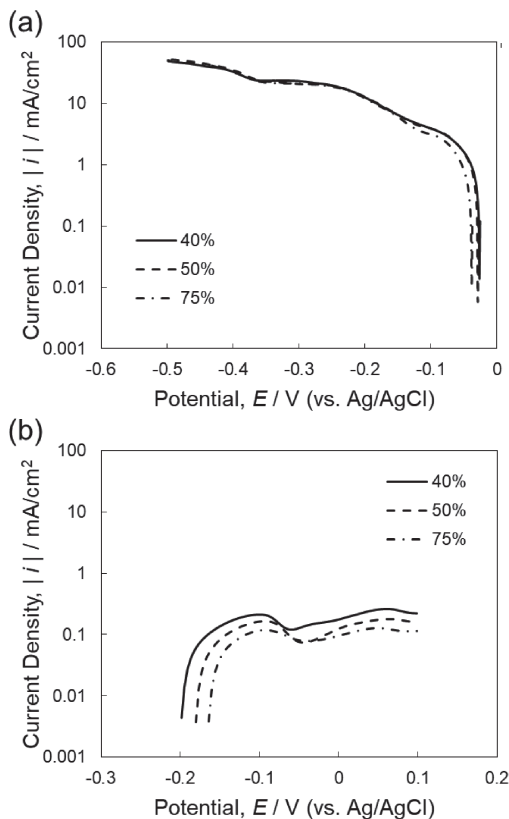


図5 圧延率の異なる Cu-Zn-Sn 系合金の分極曲線 (a) カソード, (b) アノード

Polarization curves of Cu-Zn-Sn alloy rolled with various reduction ratio. (a) cathode, (b) anode.

表1 様々な圧延率における Cu-Zn-Sn 系合金表面の結晶方位の面積率

Area fraction of crystal orientation for Cu-Zn-Sn alloy surface at various reduction ratio.

	<001>	<110>	<111>	<112>	<123>
40%	0.02	0.32	0	0.16	0.44
50%	0.02	0.31	0	0.14	0.47
75%	0.01	0.43	0.01	0.07	0.46

食速度は、 $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ の順に高くなると報告されている¹⁴⁾。また、Gray らは Cu-Zn 系合金と同じ fcc 構造を持つ Ni 合金 C22 の塩酸中での腐食速度が原子の平均配位数の逆数と相関があるとし、腐食速度は同様に $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ の順に高くなることを報告している¹⁵⁾。 $\{112\}$ の平均配位数は $\{110\}$ より大きいため、腐食速度は逆に $\{110\}$ より低いと考えられ、本研究の分極曲線測定結果とは一致しない。そこで、平均配位数ではなく結晶面の原子密度について着目して考える。 $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{112\}$ の各結晶面の原子密度は格子定数を a とするとそれぞれ、 $2.3/a^2$, $2.0/a^2$, $1.4/a^2$, $0.8/a^2$ である。上記と同様に腐食速度が原子密度の逆数と相関があるとする $\{111\} < \{100\} < \{110\} < \{112\}$ となり、報告された腐食速度と同じ $\{111\} < \{100\} < \{110\}$ が得られ、さらに $\{112\}$ が腐食し易いとする分極曲線測定結果の傾向と一致する。このような全体の腐食量の大きさと、腐食速度の不均一さが応力腐食割れの進展を助長しているものと考えられる。

応力腐食試験後の断面観察により割れは粒界を進展することが確認された。一般に、アンモニア環境における Cu-Zn 系合金での応力腐食割れは低 Zn 域では粒界割れとされており¹⁶⁾、同様の結果である。SCC での寿命は割れが深さ方向に進展し、母材貫通によるものである。そこで図 2 に示す微細組織の形態と耐 SCC 性について割れの進展挙動の観点から考察する。圧延率の増加とともに結晶粒は引き伸ばされ、高圧延率材ではアスペクト比が 10 を超える結晶粒の面積率が劇的に増加していた。微細組織と割れの進展挙動の模式図を図 6(a, b) に示す。低 Zn 域での SCC は粒界割れであることから割れは粒界を進展するが、結晶粒のアスペクト比が高い場合には板厚方向の進展に対して面内方向への進展の割合が高くなり、特に高圧延率でその距離は劇的に増加する。従って、板厚方向への割れの進展に必要な距離が長くなるため、高圧延率材で耐 SCC 性が向上したものと考えられる。図 6(a, b) のような組織中を粒界割れが進展する場合を考えると、TD 面での結晶粒のアスペクト比 A は圧延率 a を用いて $A=(1-a)^{-2}$ であり、板厚 T における板厚を貫通するまでの割れ進展距離 L は $L=T(1+A/2)$ で表すことができる。5% NH_3 での残留応力率と割れ進展距離 L の関係を図 6(c) に示す。これらの関係はおおよそ 1 つの曲線で表すことができ、Sn 添加の影響は小さいと考えられる。SCC は割れの発生と進展の 2 つのプロセスから成り立っていることから、残留応力率もこれら 2 つに依存する。材質が同じであれば割れの進展速度は同程度と考えられ、SCC 割れの発生が同様であるとすれば、残留応力率は組織形態で改善できることを示している。ここで、Cu-Zn 系の 25% 圧延材は残留応力率の低下が大きかったが(図 4(b, c)), 図 2(c) のように粒界に歪が集中したため割れ発生が他の試料より早かったことによると考えら

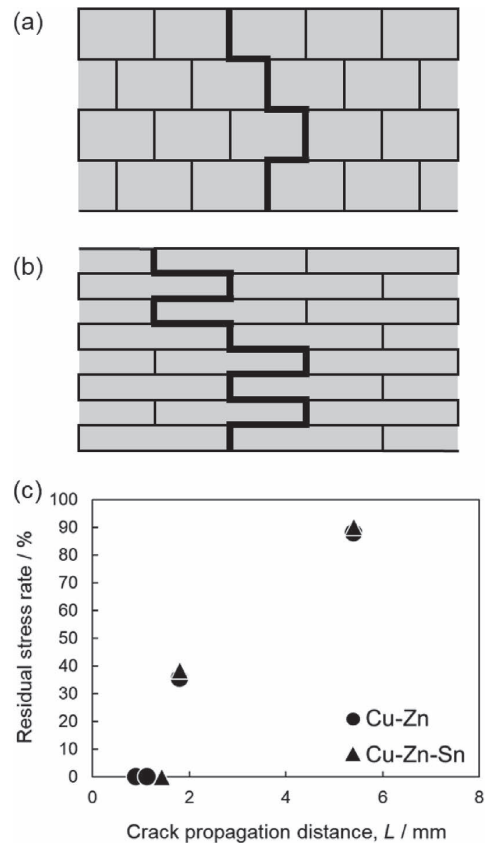


図 6 組織中の割れの進展挙動の模式図 (a) 低アスペクト比, (b) 高アスペクト比

太線および細線はそれぞれ割れと結晶粒界を示す

(c) 5% NH_3 下での残留応力率と割れ進展距離の関係

Schematic illustrations of crack propagation behavior in the microstructures with (a) low aspect ratio and (b) high aspect ratio. Thick and thin lines indicate cracks and grain boundaries, respectively. (c) Relationship between residual stress rate at 5% NH_3 and crack propagation distance.

れる。

本研究により、圧延による塑性歪と組織形態の制御で耐 SCC 性が改善できることが示唆された。

5. まとめ

Cu-Zn(-Sn) 系合金について初期結晶粒径、仕上圧延率を変量し、微細組織が耐 SCC 性に及ぼす影響について調査を行い、以下の結果を得た。

- (1) 50%以上の圧延率で耐 SCC 性の向上が確認され、より圧延率の高い 75% 圧延材で優れた耐 SCC 性が得られた。高圧延率材では Sn 添加による影響は見られなかった。粒径の減少は耐 SCC 性を向上させ、初期結晶粒径の小さい $7\mu\text{m}$ 材は優れた特性を示す。
- (2) 分極曲線測定では、圧延率高くなるほど、メタルのアノード溶解速度が低下する結果が得られた。これは圧延率が高くなるほど、原子密度が低く溶解速度の高い $\{112\}$ が減少したためと考えられる。

(3) 圧延による耐 SCC 性の向上については、結晶粒の形状の変化により板厚方向への割れの進展に必要な距離が長くなることが一因と考えられる。

以上の結果から、組織制御による耐 SCC 性改善の可能性が示唆された。これは Zn 量の低減や元素添加を用いない方法であるため、大きなコスト増加をさせずに特性改善が可能ということであり、工業的に有効な手法であると考えられる。

本報文は日本銅学会誌 銅と銅合金、第 58 巻 1 号、309-314 (2019) より転載しています。

文 献

- 1) 遠藤秀樹, 凌 樂, 畠山一樹, 佐藤敏洋, 菅原章, 銅と銅合金, **41**, 197-203 (2002).
- 2) 山口 洋, 銅と銅合金, **47**, 161-164 (2008).
- 3) 森 広行, 牧 一誠, 山下大樹, まてりあ, **53**, 69-71 (2014).
- 4) 森 広行, 牧 一誠, 山下大樹, 銅と銅合金, **53**, 198-202 (2014).
- 5) 佐藤史郎, 日本金属学会会報, **8**, 728-736 (1969).
- 6) 杉本貴宣, 樋上直太, 青山智胤, 成枝宏人, 銅と銅合金, **56**, 190-193 (2017).
- 7) 小林信雄, 一之瀬弘之, 日本金属学会誌, **54**, 685-691 (1990).
- 8) 小林信雄, 一之瀬弘之, 日本金属学会誌, **55**, 1102-1107 (1991).
- 9) 山口正治, 伸銅技術研究会誌, **12**, 13-18 (1973).
- 10) 朝部 磨, 坂口晃司, 湯浅元仁, 宮本博之, 銅と銅合金, **56**, 194-199 (2017).
- 11) 田部善一, 日本金属学会誌, **30**, 237-241 (1966).
- 12) 日本金属学会編, “新版 転位論”, 丸善 (1970).
- 13) 久保田賢治, 松本克才, 吉原佐知雄, エレクトロニクス実装学会誌, **16**, 119-126 (2013).
- 14) L. S. Nandeesh and B. S. Sheshadri, *Corros. Sci.*, **28**, 19-32 (1988).
- 15) J. J. Gray, B. S. El Dasher and C. A. Orme, *Surf. Sci.*, **600**, 2488-2494 (2006).
- 16) 園部和生, 広田義久, 西島直道, 神林 倫, 伸銅技術研究会誌, **2**, 77-89 (1963).



松野下 裕貴 Hiroataka MATSUNOSHITA
金属材料領域
博士 (工学)



久保田 賢治 Kenji KUBOTA
機能化学領域
主任研究員 博士 (工学)



伊藤 優樹 Yuki ITO
金属材料領域
副主任研究員



森 広行 Hiroyuki MORI
高機能製品カンパニー
三宝製作所 開発部
部長 博士 (工学)



森川 健二 Kenji MORIKAWA
高機能製品カンパニー
若松製作所 開発部



牧 一誠 Kazunari MAKI
金属材料領域
主任研究員 博士 (工学)