

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/042678

発行日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)

(43) 国際公開日 平成25年3月28日 (2013. 3. 28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C</b> 9/04 (2006. 01)	C 2 2 C 9/04	5 G 3 0 1
<b>C 2 2 F</b> 1/08 (2006. 01)	C 2 2 F 1/08 B	5 G 3 0 7
<b>H O 1 B</b> 1/02 (2006. 01)	C 2 2 F 1/08 K	
<b>H O 1 B</b> 5/02 (2006. 01)	H O 1 B 1/02 A	
<b>H O 1 B</b> 13/00 (2006. 01)	H O 1 B 5/02 Z	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 51 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2013-509058 (P2013-509058)	(71) 出願人	000176822 三菱伸鋼株式会社 東京都品川区北品川四丁目7番35号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/073896	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(22) 国際出願日	平成24年9月19日 (2012. 9. 19)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(11) 特許番号	特許第5386655号 (P5386655)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(45) 特許公報発行日	平成26年1月15日 (2014. 1. 15)	(74) 代理人	100129403 弁理士 増井 裕士
(31) 優先権主張番号	特願2011-204177 (P2011-204177)	(74) 代理人	100142424 弁理士 細川 文広
(32) 優先日	平成23年9月20日 (2011. 9. 20)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅合金板及び銅合金板の製造方法

## (57) 【要約】

この銅合金板の一態様は、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、及び0.005～0.05mass%のPを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \leq 37$ 、かつ $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \leq 37$ の関係を満たす。この銅合金板の一態様は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造され、前記銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～7.0μmであり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、

前記銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ であり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が $0\%$ 以上、 $0.9\%$ 以下であり、

前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{mass}\%$ のZn、 $0.15 \sim 0.75 \text{mass}\%$ のSn、及び $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のPを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、

Znの含有量 $[Zn] \text{mass}\%$ と、Snの含有量 $[Sn] \text{mass}\%$ とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$ の関係の有することを特徴とする銅合金板。 10

## 【請求項2】

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、

前記銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ である銅合金材料であり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が $0\%$ 以上、 $0.9\%$ 以下であり、

前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{mass}\%$ のZn、 $0.15 \sim 0.75 \text{mass}\%$ のSn、及び $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のPを含有し、かつ $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のCo及び $0.5 \sim 1.5 \text{mass}\%$ のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、

Znの含有量 $[Zn] \text{mass}\%$ と、Snの含有量 $[Sn] \text{mass}\%$ とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$ の関係の有することを特徴とする銅合金板。 20

## 【請求項3】

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、

前記銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ であり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が $0\%$ 以上、 $0.9\%$ 以下であり、

前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{mass}\%$ のZn、 $0.15 \sim 0.75 \text{mass}\%$ のSn、 $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のP、及び $0.003 \text{mass}\% \sim 0.03 \text{mass}\%$ のFeを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、

Znの含有量 $[Zn] \text{mass}\%$ と、Snの含有量 $[Sn] \text{mass}\%$ とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$ の関係の有することを特徴とする銅合金板。 30

## 【請求項4】

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、

前記銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ であり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が $0\%$ 以上、 $0.9\%$ 以下であり、

前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{mass}\%$ のZn、 $0.15 \sim 0.75 \text{mass}\%$ のSn、 $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のP、及び $0.003 \text{mass}\% \sim 0.03 \text{mass}\%$ のFeを含有し、かつ $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$ のCo及び $0.5 \sim 1.5 \text{mass}\%$ のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、

Znの含有量 $[Zn] \text{mass}\%$ と、Snの含有量 $[Sn] \text{mass}\%$ とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$ の関係の有することを特徴とする銅合金板。 40

## 【請求項5】

引張強度を $A (\text{N/mm}^2)$ 、伸びを $B (\%)$ 、導電率を $C (\% \text{ IACS})$ 、密度を $D$  50

( $g/cm^3$ )としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後に、 $A = 540$ 、 $C = 21$ 、であり、 $340 [A \times \{(100 + B) / 100\} \times C^{1/2} \times 1 / D]$ であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の銅合金板。

【請求項6】

前記製造工程は、前記仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の銅合金板。

【請求項7】

請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の銅合金板の製造方法であって、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、

10

前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が $760 \sim 850$ であって最終圧延後に $480$ から $350$ までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が $1$  / 秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が $450 \sim 650$ の温度領域で $0.5 \sim 10$ 時間保持され、前記冷間圧延工程での冷間加工率が $55\%$ 以上であり、

前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より $50$ 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$  (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$  (%)としたときに、 $480 < T_{max} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 \{ T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2} \} < 520$ であることを特徴とする銅合金板の製造方法。

20

【請求項8】

請求項6に記載の銅合金板の製造方法であって、

熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、

前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が $760 \sim 850$ であって最終圧延後に $480$ から $350$ までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が $1$  / 秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が $450 \sim 650$ の温度領域で $0.5 \sim 10$ 時間保持され、

30

前記冷間圧延工程での冷間加工率が $55\%$ 以上であり、

前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より $50$ 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$  (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$  (%)としたときに、 $480 < T_{max} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 \{ T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2} \} < 520$ であり、

40

前記回復熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max2}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より $50$ 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_{m2}$  (min)とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を $RE2$  (%)としたときに、 $120 < T_{max2} < 550$ 、 $0.02 < t_{m2} < 6.0$ 、 $30 \{ T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2 / 100)^{1/2} \} < 250$ であることを特徴とする銅合金板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、銅合金板及び銅合金板の製造方法に関する。特に、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れた銅合金板及び銅合金板の製造方法に関する。

本願は、2011年9月20日に、日本に出願された特願2011-204177号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

従来より、電気部品、電子部品、自動車部品、通信機器、電子・電気機器等に使用されるコネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ等の構成材として、高導電で、高強度を有する銅合金板が使用されている。しかしながら、近年のかかる機器の小型化、軽量化、高性能化に伴って、それらに使用される構成材料にも、極めて厳しい特性改善が要求されていると共に、コストパフォーマンスが要求されている。例えば、コネクタのバネ接点部には極薄板が使用されるが、かかる極薄板を構成する高強度銅合金には、薄肉化を図るために、高い強度や、伸びと強度との高度なバランスを有することが要求されている。更に、高い生産性と、特に、貴金属である銅の使用を最小限に抑え、経済性に優れることが要求されている。

10

## 【 0 0 0 3 】

高強度銅合金としては、ばね用りん青銅、ばね用洋白があり、汎用のコストパフォーマンスに優れた高導電、高強度銅合金としては、一般に、黄銅が周知であるが、これらの一般的な高強度銅合金には次のような問題があり、上記した要求に応えることができない。

20

りん青銅、洋白は、熱間加工性が悪く、熱間圧延による製造が困難であるため、一般に横型連続鋳造により製造される。したがって、生産性が悪く、エネルギーコストが高く、歩留りも悪い。また、高強度の代表品種であるりん青銅や洋白には、貴金属である銅を多量に含有しており、又は高価なSn, Niを多量に含有しているので、経済性に問題があり、導電性に乏しい。また、これら合金の密度が、いずれも約8.8と高いので、軽量化にも問題がある。

黄銅は安価であるが、強度的に満足できるものでなく、上記した小型化、高性能化を図る製品構成材としては不相当である。

したがって、このような高導電・高強度銅合金は、コストパフォーマンスに優れ、小型化、軽量化、高性能化される傾向にある各種機器の部品構成材としては到底満足できるものではなく、新たな高強度銅合金の開発が強く要請されている。

30

## 【 0 0 0 4 】

上記のような、高導電、高強度の要請を満たすための合金として、例えば特許文献1に示されるようなCu-Zn-Sn合金が知られている。しかしながら、特許文献1に係る合金においても、強度は十分でない。

## 【 0 0 0 5 】

ところで、電気部品、電子部品、自動車部品、通信機器、電子・電気機器等に使用される、コネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ等の汎用の構成材において、伸び、曲げ性に優れることを前提として、薄肉化の要請により、より高い強度を必要とする部品、部位と、高電流が流れるために、より高い導電率、応力緩和特性が必要な部品、部位が存在する。しかしながら、強度と導電率は、相反する特性であり、強度が向上すれば、一般に導電率は下がる。この中で、高強度材であって、例えば $540\text{ N/mm}^2$ 又はそれ以上の引張強度で、導電率が $21\% \text{ IACS}$ 以上、例えば $25\% \text{ IACS}$ 程度を求める部品がある。具体的には、コネクタ用途等であり、必要な伸び、曲げ加工性があることが前提で、高強度であってコストパフォーマンスの優れたものである。ところで、コストパフォーマンスに関しては、貴金属に属する銅に加え、銅と同等或いは銅よりもコストの高い元素を多く用いずに、具体的には、銅、及び銅と同等以上の高価な元素の合計含有量を少なくとも、 $71.5\text{ mass}\%$ 、又は、 $71\text{ mass}\%$ 以下に留め、かつ、純銅の密度 $8.94\text{ g/cm}^3$ や、前述のりん青銅等の密度 $8.8\sim 8.9\text{ g/cm}^3$ よりも、約 $3\%$ 低くする、具体的には、合金の密度を少なくとも $8.55\text{ g/cm}^3$ 以下にする。密度が下がる分、比強度

40

50

が上がり、コストダウンにつながる。また、構成部材の軽量化につながる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2007-56365号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の従来技術の問題を解決するためになされたものであり、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性、応力緩和特性に優れた銅合金板を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、0.2%耐力（永久ひずみが0.2%になるときの強度であり、以下においては、単に「耐力」ということもある）は結晶粒径 $D_0$ の $-1/2$ 乗（ $D_0^{-1/2}$ ）に比例して上昇する、とするホール・ペッチ（Hall-Petch）の関係式（E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64 (1951) 747. 及びN.J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25. 参照）に着目して、結晶粒を微細化することにより、上述した時代の要請を満足しうる高強度銅合金を得ることができると考え、結晶粒の微細化について種々の研究、実験を行った。

20

その結果、以下の知見を得た。

添加元素次第で銅合金を再結晶させることによる結晶粒の微細化を実現できる。結晶粒（再結晶粒）をある程度以下に微細化させることにより、引張強度、耐力を主とする強度を顕著に向上させることができる。すなわち、平均結晶粒径が小さくなるに従って強度も増大される。

具体的には、結晶粒の微細化における添加元素の影響について種々の実験を行った。これにより以下の事項を究明した。

Cuに対するZn、Snの添加は、再結晶核の核生成サイトを増加させる効果がある。更にCu-Zn-Sn合金に対するPの添加は粒成長を抑制する効果がある。このため、これらの効果を利用することで、微細な結晶粒を有するCu-Zn-Sn-P系合金、更に粒成長を抑制する効果を有するCo及びNiのうちいずれか一方又は両方を含有した合金を得ることが可能であることを究明した。

30

すなわち、再結晶核の核生成サイトの増加は、それぞれ原子価が2価、4価であるZn、Sn添加により、積層欠陥エネルギーを低くさせることが主原因の1つであると考えられる。そして、生成した微細な再結晶粒を微細なまま維持させるために、Pの添加が有効である。更にはPとCo、Niの添加によって形成される微細な析出物により、微細な結晶粒の成長が抑制される。ただし、この中で再結晶粒の超微細化を目指すだけでは、強度、伸び、曲げ加工性のバランスが取れない。バランスを保つには、再結晶粒の微細化に余裕を持ち、ある範囲の大きさの結晶粒微細化領域が良いことが判明した。結晶粒の微細化又は超微細化については、JIS H 0501において、記載されている標準写真で最小の結晶粒度が0.010mmである。このことから、0.007mm以下程度の平均結晶粒を有するものは結晶粒が微細化されていると称し、平均結晶粒径が0.004mm（4ミクロン）以下のものを結晶粒が超微細化していると称しても差し支えないと考える。

40

【0009】

本発明は、上記の本発明者の知見に基づき完成されたものである。すなわち、前記課題を解決するため、以下の発明を提供する。

本発明は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、前記銅合金材料の平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu$ mであり、銅合金材料は、相マトリックスであり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、前記銅合金板は、28.0~35.0mass%のZ

50

n、0.15～0.75 mass%のSn、及び0.005～0.05 mass%のPを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とは、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \leq 37$ 、かつ、 $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$   $\leq 37$  (ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)$   $\sqrt{\phantom{x}}$ は0とする。)の関係の有することを特徴とする銅合金板を提供する。

#### 【0010】

本発明では、所定の粒径の結晶粒と、所定の粒子径の析出物を有する銅合金材料を冷間圧延しているが、冷間圧延をしても、圧延前の結晶粒と、相マトリックス中の相及び相とを認識することができる。このため、圧延後に圧延前の結晶粒の粒径と、相及び相の面積率とを測定することができる。また、結晶粒は、圧延されてもその体積は同じなので、結晶粒の平均結晶粒径は、冷間圧延の前後で変わらない。また、相と相は、圧延されてもその体積は同じなので、相と相との面積率は、冷間圧延の前後で変わらない。

10

また、以下において、銅合金材料は、適宜、圧延板とも称する。

本発明によれば、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

#### 【0011】

また、本発明は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、前記銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～7.0 μmであり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、前記銅合金板は、28.0～35.0 mass%のZn、0.15～0.75 mass%のSn、及び0.005～0.05 mass%のPを含有し、かつ、0.005～0.05 mass%のCo及び0.5～1.5 mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とは、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \leq 37$ 、かつ、 $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$   $\leq 37$  (ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)$   $\sqrt{\phantom{x}}$ は0とする。)の関係の有することを特徴とする銅合金板を提供する。

20

30

#### 【0012】

本発明によれば、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

また、0.005～0.05 mass%のCoと0.5～1.5 mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。また、応力緩和特性が改善される。

#### 【0013】

また、本発明は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、前記銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～7.0 μmであり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、前記銅合金板は、28.0～35.0 mass%のZn、0.15～0.75 mass%のSn、0.005～0.05 mass%のP、及び0.003 mass%～0.03 mass%のFeを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とは、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \leq 37$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$   $\leq 37$  (ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)$   $\sqrt{\phantom{x}}$ は0とする。)の関係の有することを特徴とする銅合金板を提供する。

40

#### 【0014】

本発明によれば、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相

50

の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

さらに、Feを0.003mass%～0.03mass%含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。Feは高価なCoの代替とすることができる。

【0015】

また、本発明は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、前記銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～7.0μmであり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、前記銅合金板は、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、0.005～0.05mass%のP、及び0.003mass%～0.03mass%のFeを含有し、かつ0.005～0.05mass%のCo及び0.5～1.5mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とは、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} + 37$ 、かつ、 $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2}} + 37$  (ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)^{1/2}$ は0とする。)の関係性を有することを特徴とする銅合金板を提供する。

10

【0016】

本発明によれば、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

20

また、0.005～0.05mass%のCoと0.5～1.5mass%のNiのいずれか一方又は両方と0.003mass%～0.03mass%のFeを含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。また、応力緩和特性が改善される。

【0017】

本発明に係る上記の4種類の銅合金板は、引張強度をA(N/mm<sup>2</sup>)、伸びをB(% )、導電率をC(% IACS)、密度をD(g/cm<sup>3</sup>)としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後に、 $A \geq 540$ 、 $C \geq 21$ 、であり、 $340 \sqrt{A \times \{(100 + B) / 100\}} \times C^{1/2} \times 1 / D$  ]である。

【0018】

比強度と伸びと導電率とのバランスに優れるので、コネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ等の構成材等に適している。

30

【0019】

本発明に係る上記の4種類の銅合金板は、好ましくは、前記製造工程は、前記仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を含む。

【0020】

回復熱処理を行うので、ばね限界値、導電率と応力緩和特性に優れる。

【0021】

本発明に係る上記の4種類の銅合金板の製造方法は、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が760～850℃であって最終の熱間圧延後に480℃から350℃までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1℃/秒以上であり、又は、熱間圧延後に前記銅合金材料が450～650℃の温度領域で0.5～10時間保持される。前記冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度をTmax(℃)とし、該銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間をtm(min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率をRE(%)としたときに、 $480 \leq Tmax \leq 690$ 、 $0.03 \leq tm \leq 1.5$ 、 $360 \leq \{Tmax - 40 \times tm^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2}\} \leq 520$ で

40

50

ある。

尚、銅合金板の板厚によっては、前記熱間圧延工程と前記冷間圧延工程との間に対となる冷間圧延工程と焼鈍工程とを1回又は複数回行ってよい。

【0022】

回復熱処理を行なう本発明に係る上記の4種類の銅合金板の製造方法は、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が760～850であって最終の熱間圧延後に480から350までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1/秒以上であり、又は、熱間圧延後に前記銅合金材料が450～650の温度領域で0.5～1.0時間保持される。そして、前記冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$ (%)としたときに、 $480 < T_{max} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 < \{ T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2} \} < 520$ であり、前記回復熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max2}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_{m2}$ (min)とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を $RE2$ (%)としたときに、 $120 < T_{max2} < 550$ 、 $0.02 < t_{m2} < 6.0$ 、 $30 < \{ T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2} \} < 250$ である。

尚、銅合金板の板厚によっては、前記熱間圧延工程と前記冷間圧延工程との間に対となる冷間圧延工程と焼鈍工程とを1回又は複数回行ってよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、銅合金材料は、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の一実施形態に係る銅合金板について説明する。

本明細書では、合金組成を表すのに、[Cu]のように[ ]の括弧付の元素記号は当該元素の含有量値(mass%)を示すものとする。また、この含有量値の表示方法を用いて、本明細書において複数の計算式を提示する。しかしながら、Coの0.001mass%以下の含有量、Niの0.01mass%以下の含有量は銅合金板の特性への影響が少ない。従って、後述するそれぞれの計算式において、Coの0.001mass%以下の含有量、及びNiの0.01mass%以下の含有量は0として計算する。

また、不可避不純物もそれぞれの不可避不純物の含有量では、銅合金板の特性への影響が少ないので、後述するそれぞれの計算式に含めていない。例えば、0.01mass%以下のCrは不可避不純物としている。

また、本明細書では、Zn、Snの含有量のバランスを表す指標として第1組成指数 $f_1$ と第2組成指数 $f_2$ を次のように定める。

$$\text{第1組成指数 } f_1 = [Zn] + 20 [Sn]$$

$$\text{第2組成指数 } f_2 = [Zn] + 9 ([Sn] - 0.25)^{1/2}$$

ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)^{1/2}$ は0とする。

10

20

30

40

50

また、本明細書では、再結晶熱処理工程、及び回復熱処理工程における熱処理条件を表す指標として熱処理指数  $I_t$  を次のように定める。

それぞれの熱処理時の銅合金材料の最高到達温度を  $T_{max}$  ( )、銅合金材料の最高到達温度より 50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_m$  (min) とし、それぞれの熱処理 (再結晶熱処理工程又は回復熱処理工程) と、それぞれの熱処理の前に行われた再結晶を伴う工程 (熱間圧延や熱処理) との間に行われた冷間圧延の冷間加工率を  $RE$  (%) としたとき、以下のように定める。

$$I_t = T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2}$$

また、強度、特に比強度、伸び、導電率のバランスを表す指標として、バランス指数  $f_e$  を次のように定める。引張強度を  $A$  ( $N/mm^2$ )、伸びを  $B$  (%)、導電率を  $C$  (% IACS)、密度を  $D$  ( $g/cm^3$ ) としたとき、以下のように定める。

$$f_e = A \times \{ (100 + B) / 100 \} \times C^{1/2} \times 1 / D$$

#### 【0025】

第1の実施形態に係る銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が  $2.0 \sim 7.0 \mu m$  である。銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が 0% 以上、0.9% 以下であり、相の占める割合が 99% 以上である。そして、銅合金板は、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、及び 0.005 ~ 0.05 mass% の P を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなる。Zn の含有量  $[Zn]$  mass% と、Sn の含有量  $[Sn]$  mass% とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ、 $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$  の関係を有している。

この銅合金板は、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相と面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金が引張強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

#### 【0026】

第2の実施形態に係る銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が  $2.0 \sim 7.0 \mu m$  である。銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が 0% 以上、0.9% 以下であり、相の占める割合が 99% 以上である。そして、銅合金板は、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、及び 0.005 ~ 0.05 mass% の P を含有し、かつ 0.005 ~ 0.05 mass% の Co 及び 0.5 ~ 1.5 mass% の Ni のいずれか一方又は両方を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなる。Zn の含有量  $[Zn]$  mass% と、Sn の含有量  $[Sn]$  mass% とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ  $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$  の関係を有している。

この銅合金板は、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相と面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金が引張強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

また、0.005 ~ 0.05 mass% の Co と 0.5 ~ 1.5 mass% の Ni のうち、いずれか一方又は両方を含有しているので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなり、応力緩和特性がよくなる。

#### 【0027】

第3の実施形態に係る銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が  $2.0 \sim 7.0 \mu m$  である。銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が 0% 以上、0.9% 以下であり、相の占める割合が 99% 以上である。そして、銅合金板は、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、0.005 ~ 0.05 mass% の P、及び 0.003 mass% ~ 0.03 mass% の Fe を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなる。Zn の含有量  $[Zn]$  mass% と、Sn の含有量  $[Sn]$  mass% とは、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \geq 37$ 、かつ  $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \geq 37$  の関係を有している。

この銅合金板は、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相

10

20

30

40

50

の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

さらに、Feを0.003mass%～0.03mass%含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。Feは高価なCoの代替とすることができる。

#### 【0028】

第4の実施形態に係る銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～7.0μmである。銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、相の占める割合が99%以上である。そして、銅合金板は、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、0.005～0.05mass%のP、0.003mass%～0.03mass%のFeを含有し、かつ0.005～0.05mass%のCo及び0.5～1.5mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる。Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とは、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \geq 37$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)} \geq 37$ （ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合は、 $([Sn] - 0.25)^{1/2}$ は0とする。）の関係の有している。

この銅合金板は、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

また、0.005～0.05mass%のCoと0.5～1.5mass%のNiのいずれか一方又は両方と、0.003mass%～0.03mass%のFeを含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。また、応力緩和特性が改善される。

#### 【0029】

次に、本実施形態に係る銅合金板の好ましい製造工程について説明する。

製造工程は、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第2冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、上述した仕上げ冷間圧延工程とを順に含む。上記の第2冷間圧延工程が、請求項に記載されている冷間圧延工程に該当する。各工程について必要な製造条件の範囲を設定し、この範囲を設定条件範囲という。

熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、及び0.005～0.05mass%のPを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \geq 37$ 、かつ、 $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)} \geq 37$ の関係有するように調整する。この組成の合金を第1発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、及び0.005～0.05mass%のPを含有し、かつ、0.005～0.05mass%のCo及び0.5～1.5mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \geq 37$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)} \geq 37$ の関係有するように調整する。この組成の合金を第2発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、0.005～0.05mass%のP、及び0.003mass%～0.03mass%のFeを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn]} \geq 37$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)} \geq 37$ の関係有するように調整する。この組成の合金を第3発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0～35.0mass%のZn、0.15～0.75mass%のSn、0.005～0.05mass%のP、及び0.003mass%～0.03mass%のFeを含有し、かつ0.005～0.05mass%のCo

及び0.5～1.5 mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]mass%と、Snの含有量[Sn]mass%とが、 $44 [Zn] + 20 \times [Sn] \leq 37$ 、かつ、 $32 [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \leq 37$ の関係を有するように調整する。この組成の合金を第4発明合金と呼ぶ。

この第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金を合わせて発明合金と呼ぶ。

### 【0030】

熱間圧延工程は、熱間圧延開始温度が760～850℃であって最終圧延後に480℃から350℃までの温度領域の圧延材の冷却速度が1℃/秒以上である。又は、熱間圧延後に圧延材が450～650℃の温度領域で0.5～10時間保持される熱処理工程を含んでいる。

第1冷間圧延工程は、冷間加工率が55%以上である。

焼鈍工程は、後述するように、再結晶熱処理工程後の結晶粒径をH1とし、その前の焼鈍工程後の結晶粒径をH0とし、該再結晶熱処理工程と該焼鈍工程との間の第2冷間圧延の冷間加工率をRE(%)とすると、 $H0 \leq H1 \times 4 \times (RE / 100)$ を満たすような条件である。この条件は、例えば、焼鈍工程が銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する場合で、銅合金材料の最高到達温度をTmax(℃)、銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間をtm(min)とし、前記第1冷間圧延工程での冷間加工率をRE(%)としたときに、 $420 \leq Tmax \leq 720$ 、 $0.04 \leq tm \leq 600$ 、 $380 \leq \{ Tmax - 40 \times tm^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100) \} \leq 580$ である。また、バッチ式焼鈍の場合は、一般にtmが60以上になるので、所定の温度に達してからの保持時間を1～10時間とし、焼鈍温度は420℃以上、560℃以下の条件が好ましい。

この第1冷間圧延工程と焼鈍工程は、圧延板の仕上げ冷間圧延工程後の板厚が、厚い場合には行わなくてもよいし、薄い場合には、第1冷間圧延工程と焼鈍工程とを複数回行ってよい。熱間圧延後の金属組織中に占めるα相、β相の割合が高い場合(例えば、α相、β相の合計の面積率が、1.5%以上、特に2%以上の場合)は、α相、β相の量を減少させるためにも、第1冷間圧延工程と焼鈍工程、又は、熱間圧延後に熱間圧延材を450～650℃、好ましくは480～620℃の温度領域で0.5～10時間保持する焼鈍を入れることが好ましい。元々、熱間圧延材の結晶粒度は、0.02～0.03mmの大きさであり、550℃～600℃に加熱しても結晶粒の成長は僅かであり、熱間上がりの状態では、相変化の速度が遅い。すなわち、α相、β相からα相への相変化が起こりにくいので、温度を高め設定する必要がある。または、焼鈍工程において、金属組織中に占めるα相、β相の割合を減少させるために、 $0.05 \leq tm \leq 6.0$ の短時間焼鈍の場合、 $500 \leq Tmax \leq 700$ 、 $440 \leq (Tmax - 40 \times tm^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100) \} \leq 580$ が好ましい。バッチ式焼鈍の場合は、加熱保持時間を1～10時間とし、焼鈍温度は420℃以上、560℃以下の条件で、 $380 \leq (Tmax - 40 \times tm^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100) \} \leq 540$ が好ましい。これは、冷間加工率の高い材料が、例えば、短時間焼鈍であれば、500℃以上で、Itが440以上の加熱条件により、1時間以上の長時間の焼鈍であれば、420℃以上で、Itが380以上の加熱条件により、α相、β相からα相への相変化が起こりやすくなる。再結晶熱処理では、所定の細かな結晶粒を得ることも重要であるので、前工程である本焼鈍工程で、最終の目的とする相の構成割合、すなわちα相、β相の合計の面積率を1.0%以下、さらには0.6%以下にしておくことが好ましい。但し、前記H0 ≤ H1 × 4 × (RE / 100)を満たすように焼鈍後の結晶粒径：H0を制御する必要がある。後述する、Co、又はNiは、焼鈍温度が高くなっても、結晶粒成長をより抑制する効果を持つので、Co、またはNiの含有は有効である。第1冷間圧延工程と焼鈍工程との実施の有無

10

20

30

40

50

や実施回数は、熱間圧延工程後の板厚と仕上げ冷間圧延工程後の板厚との関係で決まる。

第2冷間圧延工程は、冷間加工率が55%以上である。

【0031】

再結晶熱処理工程は、銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する。

ここで、銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )、銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とすると、再結晶熱処理工程は、次の条件を満たす。

(1) 480 最高到達温度 $T_{max}$  690

(2) 0.03 保持時間 $t_m$  1.5

(3) 360 熱処理指数 $I_t$  520

この再結晶熱処理工程の後に後述するように回復熱処理工程を行う場合もあるが、この再結晶熱処理工程が、銅合金材料に再結晶を行わせる最終の熱処理になる。

この再結晶熱処理工程後に、銅合金材料は、平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu m$ であって、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、相の占める割合が99%以上である金属組織を有している。

【0032】

仕上げ冷間圧延工程は、冷間加工率が5~45%である。

仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を行ってもよい。また、本願発明銅合金の用途上、仕上げ圧延後にSnめっきされ、熔融Snめっき、リフローSnめっき等のめっき時に材料温度が上がるので、そのめっき処理時の加熱プロセス工程を、本回復熱処理工程の代わりとすることが可能である。

回復熱処理工程は、銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する。

ここで、銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )、銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とすると、再結晶熱処理工程は、次の条件を満たす。

(1) 120 最高到達温度 $T_{max}$  550

(2) 0.02 保持時間 $t_m$  6.0

(3) 30 熱処理指数 $I_t$  250

【0033】

次に、各元素の添加理由について説明する。

Znは発明を構成する主要な元素であり、原子価が2価で積層欠陥エネルギーを下げ、焼鈍時、再結晶核の生成サイトを増やし、再結晶粒を微細化、超微細化する。また、Znの固溶により、引張強度や耐力等の強度を向上させ、マトリックスの耐熱性を向上させ、耐マイグレーション性を向上させる。Znは、メタルコストが安価であり、銅合金の比重、密度を下げる効果を持ち、具体的には、適量のZnの含有は、銅合金の比重を $8.55 g/cm^3$ より小さくするので、経済的な大きなメリットがある。Sn等の他の添加元素との関係にもよるが、前記の効果を発揮するためには、Znは、少なくとも2.8mass%以上含有する必要があるが、好ましくは2.9mass%以上である。一方、Sn等の他の添加元素との関係にもよるが、Znの含有量が、3.5mass%を超えて含有しても、結晶粒の微細化と強度の向上に関し、含有量に見合った効果が出なくなり、金属組織中に伸び、曲げ加工性、応力緩和特性を阻害する相や相が許容限度を超え、すなわち金属組織中に相と相の合計の面積率が0.9%を超えて存在する。より好ましくは、3.4mass%以下であり、最適には3.3.5mass%以下である。原子価が2価のZnの含有量が、上記の範囲であっても、Zn単独の添加であれば、結晶粒を微細化することは困難で、結晶粒を所定の粒径にまで微細にし、Zn、Snの固溶強化により、高強度化を図るためには、後述するようにSnとの共添加することや、第1組成指数 $f_1$ 、及び第2組成指数 $f_2$ を後述する

より好ましくは、3.4mass%以下であり、最適には3.3.5mass%以下である。原子価が2価のZnの含有量が、上記の範囲であっても、Zn単独の添加であれば、結晶粒を微細化することは困難で、結晶粒を所定の粒径にまで微細にし、Zn、Snの固溶強化により、高強度化を図るためには、後述するようにSnとの共添加することや、第1組成指数 $f_1$ 、及び第2組成指数 $f_2$ を後述する

10

20

30

40

50

適正な範囲に入れる必要がある。(  $f_1 = [Zn] + 20[Sn]$ 、 $f_2 = [Zn] + 9([Sn] - 0.25)^{1/2}$  )

【0034】

S n は、発明を構成する主要な元素であり、原子価が4価で積層欠陥エネルギーを下げ、Z n の含有と相まって焼鈍時に、再結晶核の生成サイトを増やし、再結晶粒を微細化、超微細化する。特に28mass%以上、好ましくは29mass%以上の2価のZ n との共添加により、それらの効果は、S n が少量の含有であっても顕著に現れる。また、S n は、マトリックスに固溶し、引張強度や耐力、ばね限界値等の強度を向上させる。また、Z n および後述の  $f_1$ 、 $f_2$  の関係式、P、C o、N i との相乗作用により、応力緩和特性も向上させる。これらの効果を発揮するためには、S n は、少なくとも0.15mass%以上含有する必要があり、好ましくは0.2mass%以上であり、最適には0.25mass%以上である。一方、Z n 等の他の元素との関係にもよるが、S n の含有量が、0.75mass%を超えて含有すると、導電性が悪くなり、場合によっては純銅の導電率の1/5程度、21% I A C S 程度の低い導電率になることがあり、また曲げ加工性が悪くなる。更には、Z n の含有量にもよるが、S n は、 $\delta$ 相、 $\epsilon$ 相の形成を促進し、かつ、 $\delta$ 相、 $\epsilon$ 相を安定的なものとする作用がある。 $\delta$ 相、 $\epsilon$ 相は少量であっても金属組織中に存在すると、伸び、曲げ加工性に悪影響を与え、 $\delta$ 相と $\epsilon$ 相の合計の面積率を0.9%以下となるような金属組織にしなければならない。Z n とS n に関し、Z n、S n の相互作用を勘案し、後述する  $f_1$ 、 $f_2$  を満足する最適配合比率にし、適切な製造条件によって造られる本発明合金の特徴は、金属組織中に占める  $\delta$ 相の割合が99%以上、 $\delta$ 相と $\epsilon$ 相の合計の面積率が0%以上、0.9%以下であって、最適には、 $\delta$ 相と $\epsilon$ 相の合計の面積率を、0%を含み、限りなく0%に近い金属組織にすることである。よって、S n の含有は、S n が高価な元素であることを考え合わせ、好ましくは、0.72mass%以下であり、更に好ましくは、0.69mass%以下である。

10

20

【0035】

C u は、発明合金を構成する主元素であるので残部とする。ただし、本発明を達成する上で、C u 濃度に依存する強度、伸びを保持すると共に、密度を含めた優れたコストパフォーマンスを達成するためには、好ましくは65mass%以上、より好ましくは65.5mass%以上であって、更に好ましくは、66mass%以上である。上限は、好ましくは71.5mass%以下であり、71mass%以下にすることがより好ましい。

30

【0036】

P は、原子価が5価で結晶粒を微細化する作用と、再結晶粒の成長を抑制する作用を持つが、含有量が少ないので後者の作用が大きい。Pの一部は、後述するC o、またはN i と化合して析出物を形成し、結晶粒成長抑制効果を更に強化することが出来る。また、Pは、C o等と化合物形成により、または、固溶するN i との相乗効果により、応力緩和特性を改善する。結晶粒成長抑制効果を発揮するためには、少なくとも0.005mass%以上が必要であり、好ましくは0.008mass%以上、最適には0.01mass%以上である。特に応力緩和特性を良くするためには、Pを0.01mass%以上含有することが好ましい。一方、0.05mass%を超えて含有しても、P単独、更にはPとC oとの析出物による再結晶粒成長抑制効果は飽和し、却って析出物が過剰に存在すると、伸び、曲げ加工性が低下するので、0.04mass%以下が好ましく、最適には0.035mass%以下である。

40

【0037】

C o は、Pと結合し化合物を作る。PとC oの化合物は、再結晶粒の成長を抑制する。また、結晶粒微細化にともなう応力緩和特性の悪化を防止する。その効果を発揮するためには、0.005mass%以上の含有が必要であり、0.01mass%以上が好ましい。一方、0.05mass%以上含有しても、効果が飽和するばかりでなく、プロセスによってはC oとPの析出粒子により、伸び、曲げ加工性が低下することがある。好ましくは、0.04mass%以下であり、最適には0.03mass%以下である。C oによる再結晶粒成長を抑制する効果は、組成上、 $\delta$ 相や $\epsilon$ 相が多く析出し、圧延材に残留する場合に有効である。

50

何故なら、例えば焼鈍工程で、焼鈍温度を高く、時間を長く、または、熱処理指数Itを大きくしても、生成する再結晶粒を細かいまま維持することができるからである。本発明は、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の合計が、面積率で0.9%以下であることが最も重要な事項の1つであり、 $\alpha$ 相や $\beta$ 相を所定の割合まで減少させるためには、例えば焼鈍時に、好ましくは、バッチ式の場合で温度を420℃以上、短時間熱処理の場合で500℃以上にすることが必要であり、結晶粒を細い状態にすることと、 $\alpha$ 相量を減らすことの相反する現象が、Coの含有によって解決される。

#### 【0038】

Niは、高価な金属であるが、NiとPとの共添加により析出物の形成し、結晶粒成長を抑制する効果と、析出物形成による応力緩和特性を改善する効果と、固溶状態にあるNi、SnとPとの相乗効果によって応力緩和特性を改善する効果とがある。銅合金の応力緩和特性は、結晶粒が微細化、或いは、超微細化すると、悪くなるが、Pと化合物を形成するCo、Niは、応力緩和特性の悪化を最小限にする効果がある。さらに多量のZnを含有すると、銅合金の応力緩和特性は一般に悪くなるが、固溶状態にあるNi、SnとPとの相乗効果により、応力緩和特性は大幅に改善される。具体的には、Zn含有量が28mass%以上であっても、本発明合金のSn配合量と組成の指数f1、f2の関係式を満たせば、Niを0.5mass%以上含有することにより、応力緩和特性を向上させることができる。好ましくは0.6mass%以上である。また、Zn含有量が28mass%以上の場合、結晶粒成長を抑制するNiとPの化合物の形成は、Ni量が0.5mass%以上で顕著になる。一方、Niを1.5mass%以上含有しても、応力緩和特性の改善効果は飽和し、寧ろ導電性を阻害し、経済的なデメリットも生じる。好ましくは、1.4mass%以下である。なお、Niの含有は、Coの含有と同様、結晶粒成長抑制効果により、焼鈍、再結晶熱処理工程において、所定の $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の合計面積率と、所定の微細な、或いは細かな再結晶粒度を達成するために有効である。

なお、他の特性を損なわずに、応力緩和特性を向上させ、また、結晶粒成長抑制効果を得るためには、NiとPとの相互作用、つまりNiとPとの配合比が重要である。すなわち15 Ni/P 85であることが好ましく、Ni/Pが85より大きいと、応力緩和特性の向上効果が少なくなり、Ni/Pが15より小さいと、応力緩和特性の向上効果、結晶粒成長抑制効果は、飽和し、曲げ加工性を悪くする。

#### 【0039】

ところで、強度、伸び、導電率、応力緩和特性のバランスを得るには、単にZn、Snの配合量だけではなく、それぞれの元素の相互関係、金属組織を考慮する必要がある。添加量が多く、原子価が2であるZn、原子価が4であるSnの含有により積層欠陥エネルギーを低くすることによる結晶粒の微細化による高強度化、結晶粒微細化に伴う伸びの低下、Sn、Znによる固溶強化、及び金属組織中での $\alpha$ 相の存在による伸び、曲げ加工性の低下等を考慮に入れなければならない。発明者の研究から、各元素が発明合金の組成の範囲内において、44 f1 37、かつ32 f2 37を満足する必要があることが判明した。この関係を満足することにより、適切な金属組織が得られ、高い強度、高い伸び、良好な導電性、応力緩和特性、そしてこれら特性間に高度なバランスの取れた材料が出来上がる。

すなわち、仕上げ冷間圧延工程後の圧延材において、導電性が21% IACS以上の良好な導電性で、引張強度540 N/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは570 N/mm<sup>2</sup>以上、若しくは、耐力で490 N/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは520 N/mm<sup>2</sup>以上の高い強度、細かな結晶粒、高い伸び、及びこれらの特性の高いバランスを備えるためには、Znが28~35mass%、Snが0.15~0.75mass%であって、且つf1 37を満足する必要がある。f1は、ZnとSnの固溶強化、及び最終の冷間仕上げ圧延による加工硬化、Zn、Snとの相互作用を含めた結晶粒微細化、P、Ni、CoとZn、Snとの相乗効果による応力緩和特性に関わるものであり、より高い強度を得るためには、f1が、37以上である必要がある。より高い強度、より細かな結晶粒を得るため、そして応力緩和特性を向上させるためには、好ましくはf1が、37.5以上であり、より好ましく

は38以上である。一方、曲げ加工性、導電率、応力緩和特性を良好なものとし、さらには、相と相の合計の占める面積率を0%以上、0.9%以下の金属組織にするためには、 $f_1$ は、44以下である必要があり、好ましくは、43以下であり、より好ましくは42以下である。他方、実操業において、相マトリックス中において、相+相の占める面積率を0%以上、0.9%以下とし、良好な伸び、曲げ加工性と導電率を確保するためには、実験的に求めた $f_2$  37を満足する必要があり、好ましくは、 $f_2$ は36以下、より好ましくは、35.5以下である。そして、高い強度を得るためには、 $f_2$ は、32以上であり、より好ましくは、33以上である。 $Zn$ 含有量の変化に伴った適正な $Sn$ 含有量の調整が必要である。 $f_1$ 、 $f_2$ がより好ましい数値を取れば、相と相の合計の面積率を、0%を含み、限りなく0%に近いより好ましい金属組織にすることができる。なお、 $f_1$ 、 $f_2$ の関係式において、 $Co$ は少量であり、 $P$ と析出物を形成し、関係式にほとんど影響を与えないことと、 $Ni$ は、析出物の形成と $f_1$ 、 $f_2$ の関係式とにおいて、 $Cu$ とほとんど同じに見なせることから、関係式の中に、 $Co$ 、 $Ni$ の項はない。

10

20

30

40

50

#### 【0040】

ところで、結晶粒の超微細化に関し、発明合金の組成範囲にある合金において再結晶粒を1 $\mu m$ まで超微細化することは可能である。しかしながら、合金の結晶粒を1.5 $\mu m$ や1 $\mu m$ まで微細化すると、数原子程度の幅で形成される結晶粒界の占める割合が大きくなり、最終の仕上げ冷間圧延工程による加工硬化を施すことによって、更に高強度が得られるものの、伸び、曲げ加工性が悪くなる。したがって、高強度と高い伸びの両方を備えるためには、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径は2 $\mu m$ 以上が必要であり、より好ましくは、2.5 $\mu m$ 以上である。一方、結晶粒が大きくなるにつれ、良好な伸びを示すが、所望の引張強度、耐力が得られなくなる。少なくとも、平均結晶粒径を7 $\mu m$ 以下に細かくする必要がある。より好ましくは、6 $\mu m$ 以下であり、更に好ましくは、5.5 $\mu m$ 以下である。なお、応力緩和特性は、平均結晶粒径が、やや大きいほうがよく、3 $\mu m$ 以上が好ましく、より好ましくは3.5 $\mu m$ 以上であり、上限は、7 $\mu m$ 以下であり、6 $\mu m$ 以下が好ましい。

#### 【0041】

また、例えば55%以上の冷間加工率で冷間圧延を施した圧延材を焼鈍する時、時間との関係もあるが、ある臨界の温度を超えると、加工ひずみの蓄積された結晶粒界を中心に再結晶核が生じる。合金組成にもよるが本発明合金の場合、核生成後にできた再結晶粒の粒径は、1 $\mu m$ や1.5 $\mu m$ 、又はそれより小さな再結晶粒であるが、圧延材に熱を加えても、加工組織が一度にすべて再結晶粒に置き換わることはない。すべて、又は、例えば97%以上が再結晶粒に置き換わるには、再結晶の核生成が開始する温度よりも更に高い温度、又は再結晶の核生成が開始する時間よりも更に長い時間が必要である。この焼鈍の間、最初にできた再結晶粒は、温度、時間と共に成長し、結晶粒径は大きくなる。微細な再結晶粒径を維持するためには、再結晶粒の成長を抑制する必要がある。その目的を達成するために、 $P$ 、更には $Co$ 、または $Ni$ が含有される。再結晶粒の成長を抑制するためには、再結晶粒の成長を抑制するピンのようなものが必要であり、そのピンのようなものに当たるものが、本発明では、 $P$ 、又は、 $P$ と $Co$ または $Ni$ で生成する化合物であり、ピンのような役目を果たすために最適なものである。なお、 $P$ の結晶粒成長抑制効果は比較的緩やかで、本発明は平均結晶粒径2 $\mu m$ 以下の超微細化を目指すものではないので適切である。更に $Co$ を添加すると、形成される析出物は大きな結晶粒成長抑制効果を発揮する。 $Ni$ は、 $Co$ よりも、 $P$ との析出物形成するために多くの量を必要とし、またその析出物は、結晶粒成長抑制効果は小さいが、本願で目的とする結晶粒度に調整することを容易にする。また本発明は、大きな析出硬化を目指すものではなく、上述のように、結晶粒の超微細化を目指すものでもないので、 $Co$ 含有量は、0.005~0.05mass%の極少量で十分であり、最適には、0.035mass%以下でよい。 $Ni$ の場合は、0.5~1.5mass%を必要とするが、さらに、析出物に与らない $Ni$ は、応力緩和特性を大きく向上させることに使われる。なお、本発明合金の組成範囲の $Co$ 、または $Ni$ と $P$ で形成される析出物は、曲げ加工性を大きく阻害しないが、析出量が増えるに従って、伸び、曲

げ加工性に影響を与える。また、析出量が多い、または、析出物の粒子径が小さいと、再結晶粒成長の抑制効果が効きすぎて、目的とする結晶粒径を得ることが難しくなる。

ところで、結晶粒成長を抑制する作用、および応力緩和特性を向上させる作用は、析出物の種類、量とサイズに依存する。析出物の種類は、前記のとおりPとCo、Niが有効であり、析出物の量はそれらの元素の含有量で決まる。一方、析出物のサイズは、結晶粒成長抑制作用、応力緩和特性向上作用を十分に発揮させるためには、析出物の平均粒径が、4～50nmであることが必要である。析出物の平均粒径が4nmより小さいと、結晶粒成長抑制効果が効きすぎて、目的とする本願で規定する再結晶粒が得られないばかりか、曲げ加工性を悪くする。好ましくは、5nm以上である。CoとPの析出物は、析出物の大きさが小さい。析出物の平均粒径が50nmより大きいと、結晶粒成長抑制作用が小さくなり、再結晶粒は成長し、目的とする大きさの再結晶粒が得られないし、場合によっては混粒状態になりやすい。好ましくは、45nm以下である。析出物が大きすぎても、曲げ加工性を悪くする。

#### 【0042】

結晶粒成長を抑制するためには、Pの含有、PとCo、またはNiの含有が最適であるが、たとえば、PとFe、その他、Mn、Mg、CrなどもPと化合物を形成し、ある一定以上の量が含まれると過剰な結晶粒成長抑制作用や、化合物の粗大化により伸び等を阻害する恐れがある。

Feは、含有量や、Coとの関係を適切なものにする、Coの析出物と同等の機能すなわち、結晶粒成長抑制機能、応力緩和特性向上機能を発揮し、Coとの代替が可能である。すなわち、Feの0.003mass%以上の含有が必要であり、0.005mass%以上が好ましい。一方、0.03mass%以上含有しても、効果が飽和するばかりでなく、結晶粒成長抑制作用が効きすぎ、所定の大きさの小さな結晶粒が得られず、伸び、曲げ加工性が低下する。好ましくは、0.025mass%以下であり、最適には0.02mass%以下である。なお、Coと共添加される場合、FeとCoとの含有量の合計が、0.04mass%以下にする必要がある。なぜなら、結晶粒成長抑制作用が効きすぎるからである。

したがって、Feを除くCr等の元素に影響が及ぼさない濃度にしなければならない。その条件は、少なくとも各々、0.02mass%以下、好ましくは0.01mass%以下、又は、Pと化合するCr等の元素の合計の含有量が、0.03mass%以下であり、Coと共添加される場合、Cr等とCoとの含有量の合計が、0.04mass%以下、または、Coの含有量の2/3以下、好ましくは、1/2以下にしなければならない。析出物の組成、構造、大きさが変化することにより、伸び、応力緩和特性に大きな影響を与える。

#### 【0043】

更に、仕上げ冷間圧延工程で、例えば、10%～35%の加工率を加えることにより、大きく伸びを損なわずに、すなわち少なくともW曲げで、 $R/t$ （Rは曲げ部の曲率半径、tは圧延材の厚み）が1以下で割れが発生せず、圧延による加工硬化により引張強度、耐力を高めることが出来る。

強度、特に比強度、伸び、導電率の間で高度にバランスが取れた合金を表す指標として、これらの積が高いことで評価することが出来る。引張強度をA（ $N/mm^2$ ）、伸びをB（%）、導電率をC（%IACS）、密度をDとしたとき、最終の圧延材又は圧延後低温焼鈍を施した圧延材においては、W曲げ試験で少なくとも $R/t=1$ （Rは曲げ部の曲率半径、tは圧延材の厚み）で割れが生じず、引張強度が $540N/mm^2$ 以上、導電率が21%IACS以上であることが前提で、Aと $(100+B)/100$ と $C^{1/2}$ と $1/D$ の積が340以上であることである。更に優れたバランスを備えるためには、Aと $(100+B)/100$ と $C^{1/2}$ と $1/D$ の積が、360以上であるが好ましい。又は、使用上、引張強度より、耐力が重要視されることが多いので、Aの引張強度の代わりに、耐力A1を用い、A1と $(100+B)/100$ と $C^{1/2}$ と $1/D$ の積が、315以上が好ましく、A1と $(100+B)/100$ と $C^{1/2}$ と $1/D$ の積が、330以上を満たすことが更に好ましい。

本発明のように、Znを28～35%含み、その合金にSnを含有すると、鑄造段階、

及び熱間圧延段階から、 $\alpha$ 相や $\beta$ 相を含む金属組織を有し、製造プロセスの中で、 $\alpha$ 相を如何にコントロールするかがポイントになる。製造プロセスに関し、熱間圧延開始温度は、熱間変形抵抗が低く、熱間変形能がよくなる760以上、好ましく780以上であり、上限は、温度が高すぎるとより $\beta$ 相が多く残留するので、850以下、好ましくは840以下である。そして、熱間圧延の最終圧延終了後、480から350の温度領域を1/秒以上の冷却速度で冷却する、又は、熱間圧延後に450~650で、0.5時間から10時間熱処理することが好ましい。

#### 【0044】

熱間圧延終了後、480から350の温度領域を1/秒以下の冷却速度で冷却すると、熱間圧延直後の圧延材には $\beta$ 相が残留するが、冷却過程で、 $\beta$ 相が $\alpha$ 相に変化する。冷却速度が1/秒より遅いと、 $\beta$ 相に変化する量が多くなり、最終の再結晶焼鈍後にも、多くの $\beta$ 相が残留する。冷却速度を3/秒以上にするのが好ましい。また、コストは掛かるが、熱間圧延後、450~650で、0.5時間から10時間熱処理することにより、熱間圧延材に存在する $\beta$ 相、 $\alpha$ 相を減少させることができる。450より低いと、相変化が起こり難く、また $\beta$ 相の安定な温度領域になるので、 $\beta$ 相の大幅な減少が困難になる。一方、650を超えて熱処理すると、 $\beta$ 相が安定な領域になり、 $\beta$ 相の大幅な減少は困難であり、また、結晶粒の大きさが、場合によっては0.1mmの粗大なものになるので、最終再結晶焼鈍時に結晶粒を微細化できたとしても、混粒状態となり、伸び、曲げ加工性が悪くなる。好ましくは、480以上であり、また、620以下が好ましい。

10

20

#### 【0045】

そして、再結晶熱処理工程前の冷間加工率が55%以上であり、最高到達温度が480~690で「最高到達温度-50」から最高到達温度までの範囲での保持時間が0.03~1.5分の熱処理であって、熱処理指数 $I_t$ が、360 $I_t$ 520である再結晶熱処理工程が施される。

#### 【0046】

再結晶熱処理工程で目標とする細かな再結晶粒を得るためには、積層欠陥エネルギーを低くするだけでは不十分なので、再結晶核の生成サイトを増やすために、冷間圧延によるひずみ、具体的には、結晶粒界でのひずみの蓄積が必要である。そのために、再結晶熱処理工程前の冷間圧延での冷間加工率が55%以上必要であり、好ましくは、60%以上であり、最適には65%以上である。一方、再結晶熱処理工程前の冷間圧延の冷間加工率を上げ過ぎると、圧延材の形状、ひずみ等の問題が生じるので95%以下が望ましく、最適には92%以下である。すなわち、物理的な作用による再結晶核の生成サイトを増やすためには、冷間加工率を高くすることが有効であり、製品のひずみを許容できる範囲で、高い加工率を付加することにより、より微細な再結晶粒を得ることができる。

30

40

#### 【0047】

そして、最終の目的とする結晶粒の大きさが微細であり、且つ均一にするためには、再結晶熱処理工程の1つ前の熱処理である焼鈍工程後の結晶粒径と再結晶熱処理工程前の第2冷間圧延の加工率の関係を規定しておく必要がある。すなわち、再結晶熱処理工程後の結晶粒径を $H_1$ とし、その前の焼鈍工程後の結晶粒径を $H_0$ とし、該焼鈍工程と該再結晶熱処理工程との間の冷間圧延の冷間加工率を $RE(\%)$ とすると、 $RE$ が55~95において、 $H_0 \leq H_1 \times 4 \times (RE / 100)$ を満たすことが好ましい。なおこの数式は $RE$ が40から95の範囲で適応が可能である。結晶粒の微細を実現させ、該再結晶熱処理工程後の再結晶粒を微細でより均一なものにするために、焼鈍工程後の結晶粒径を、該再結晶熱処理工程後の結晶粒径の4倍と、 $RE / 100$ の積以内にしておくことが好ましい。冷間加工率が高いほど、再結晶核の核生成サイトが増えるので、焼鈍工程後の結晶粒径が、該再結晶熱処理工程後の結晶粒径より3倍以上の大きさであっても微細でより均一な再結晶粒が得られる。なお、結晶粒が混粒状態すなわち、不均一であると、曲げ加工性等の特性が悪くなる。

なお、焼鈍工程の条件は420 $T_{max}$ 720、0.04 $t_m$ 600、380

50

{  $T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}$  } 580であるが、焼鈍工程前の金属組織中に占める相、相の面積率の合計が大きい場合、例えば、合計の面積率が1.5%、特に2%を超える場合、焼鈍工程において、予め相、相の面積率を減少させておく必要があり、再結晶熱処理工程前の金属組織中に占める相、相の面積率の合計を1.0%以下、好ましくは0.6%以下にしておくことが好ましい。何故なら、再結晶熱処理工程では、結晶粒を所定の大きさにすることも重要であり、最適な金属組織の構成相を得ることと両方を満たすことが困難な場合がある。焼鈍工程の条件は、500  $T_{max}$  700、0.05  $t_m$  6.0、440 {  $T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}$  } 580が好ましい。1時間以上、10時間以下の長時間であれば、420以上、好ましくは、440以上であり、560以下、380  $I_t$  540の条件で加熱することにより、相を減少させることができる。一方、例えば前記の  $I_t$  が580、または540を超えると、却って相の量が減少せず、結晶粒が大きくなり、または、長時間焼鈍の場合、560を超えると、結晶粒が成長し、前記  $H_0 = H_1 \times 4 \times (RE/100)$  を満たすことができなくなる。このような場合、Co、又はNiは、 $I_t$  または焼鈍温度が高くなっても、結晶粒成長をより抑制する効果を持つので有効である。

#### 【0048】

そして再結晶熱処理工程では、短時間の熱処理がよく、最高到達温度が480~690で「最高到達温度 - 50」から最高到達温度までの範囲での保持時間が0.03~1.5分、より好ましくは、最高到達温度が490~680で「最高到達温度 - 50」から最高到達温度までの範囲での保持時間が0.04~1.0分の短時間焼鈍であって、具体的な条件は、360  $I_t$  520の関係を満たすことが必要である。 $I_t$  において、下限側は、380以上が好ましく、400以上が更に好ましく、上限側は、510以下が好ましく、500以下が更に好ましい。

$I_t$  の下限を下回ると、未再結晶部分が残る、または、結晶粒の大きさが本願で規定する大きさより小さくなる。480以下での短時間の再結晶焼鈍は、温度が低く、時間が短いために、非平衡状態にある相が、容易に相に相変化せず、また、420、または440以下の温度領域は、相がより安定に存在することができるので相から相への相変化も起こりにくい。最高到達温度が690を超える又は、 $I_t$  の上限を超えて焼鈍すると、Pによる結晶粒成長抑制効果が作用しなくなり、またCo、またはNi添加の場合、析出物の再固溶がおり、所定の結晶粒成長の抑制効果が機能せず、所定の微細な結晶粒が得られない。また、再結晶熱処理工程までの工程において非平衡で、過度に残留していた相は、最高到達温度が690を超えると相がより安定な状態となり、相を減少させることが困難になる。焼鈍工程を含む場合、焼鈍工程において、結晶粒度が3~12  $\mu m$ 、好ましくは、3.5~10  $\mu m$  になってもよいので、十分に相、相を減少させる焼鈍条件で行うことが好ましい。すなわち、最終の熱処理工程前の焼鈍工程で、相、相の合計の占める面積率を0~1.0%にしておくことが好ましく、さらに好ましくは0~0.6%である。

なお、再結晶熱処理工程は、勿論、バッチ式の焼鈍、例えば、330から440の加熱で、1~10時間保持の条件で、平均結晶粒径、析出物の粒径等の要件をすべて満たすことが前提で実施しても差し支えない。

更に、仕上げ冷間圧延工程後、最高到達温度が120~550で、「最高到達温度 - 50」から最高到達温度までの範囲での保持時間が0.02~6.0分の熱処理であって、30  $I_t$  250の関係を満たす回復熱処理工程を施す場合がある。このような再結晶を伴わない、つまりほとんど金属組織の相の変化を伴わない、低温又は短時間の回復熱処理による低温焼鈍効果により、材料のばね限界値、強度、応力緩和特性を向上させ、そして、圧延により低下した導電率を回復させるための熱処理を場合によっては実施する。特にNiを含有する合金は、顕著に応力緩和特性が向上する。なお、 $I_t$  において、下限側は、50以上が好ましく、90以上が更に好ましく、上限側は、230以下が好ましく、210以下が更に好ましい。30  $I_t$  250の条件式に相当する熱処理を施すこ

とにより、回復熱処理工程前に比べ、ばね限界値は、約1.5倍向上し、導電率は、0.3~1% IACS向上する。なお、本発明合金は、主にコネクタ等の部品に使用され、圧延材の状態、または、部品に成形後、Snメッキが施されることが多い。Snめっき工程において、約150~約300の低温であるが圧延材、部品は加熱される。このSnめっき工程は、回復熱処理後に行っても、回復熱処理後の諸特性にほとんど影響を与えない。他方、Snめっき時の加熱工程は、前記回復熱処理工程の代替する工程になり得、回復熱処理工程を経なくても、圧延材の応力緩和特性、ばね強度、曲げ加工性を向上させることができる。

#### 【0049】

次に、相と相の合計の面積率が、0%以上、0.9%以下であることについて説明する。

本発明は、金属組織的見地から、相マトリックスにおいて、相、相が、僅かに残留するか、消滅するかのぎりぎりの状態、すなわち、相と相の合計の面積率を、0%以上、0.9%以下にすることを基本に、Znと、少量のSnと、結晶粒成長抑制効果を備えるP、更には、微量のCo、またはNiの添加、或いはFeの添加により、結晶粒を所定の微細、または細かなものとし、Zn、Snによる固溶強化と、延性、伸びを損なわない程度の加工硬化により、高強度と良好な伸び、導電性、さらには良好な応力緩和特性を備えるものである。硬く、脆い相や相が、相マトリックスに、合計で0.9%を超えて存在すると、伸び、曲げ加工性が悪くなり、引張強さも寧ろ低下し、応力緩和特性も悪くなる。好ましくは、相と相とを合わせて、0.6%以下であり、更に好ましくは、0.4%以下であり、最適には、0.2%以下であり、0%、または0%に近いことが好ましい。それらの面積率になると殆ど伸び、曲げ加工性に影響しなくなる。Sn、Znの固溶強化、比強度、相互作用を最大限に生かすためには、相と相とが、伸びに影響を与えない程度に存在するか、存在しないかの境界が最も有効である。これらの面積率から外れると、Znを28~35%含み、SnおよびPを含有したCu-Zn-Sn-P合金で形成される相、相は、Snを含まないCu-Zn合金の相、相に比べ、硬くて脆い性質を持ち、合金の延性、曲げ加工性に悪影響を与える。大雑把には、相は、50mass% Cu - 40mass% Zn - 10mass% Snからなり、相は60mass% Cu - 37mass% Zn - 3mass% Snからなり、相、相に多量のSnを含有するからである。したがって組成的には、Zn: 28~35mass%、Sn: 0.15~0.75mass%、P: 0.005~0.05mass%、及び残部がCuからなり、ZnとSnの関係において、 $44 \frac{[Zn] + 20[Sn]}{37}$ 、かつ $32 \frac{[Zn] + 9([Sn] - 0.25)}{37}$ のようにコントロールする必要がある。なお、関係式において、より好ましい金属組織にするためには、 $36 \frac{[Zn] + 9([Sn] - 0.25)}{35.5}$ であり、最適には、 $33 \frac{[Zn] + 9([Sn] - 0.25)}{43 \frac{[Zn] + 20[Sn]}{37}}$ であり、最適には、 $38 \frac{[Zn] + 20[Sn]}{37}$ である。なお、本数式において、Snが0.25mass%以下の場合、Snの影響が少なくなるので、 $([Sn] - 0.25)$ の項を0とするものとする。また、最終の再結晶熱処理工程前において、相、相が所定の面積率より多い場合、最終の再結晶熱処理工程で、例えば、330~380で、3~8時間の結晶粒を微細化させる条件で行うと、相、相は、少ししか減少しない。鑄造、熱間圧延工程以降において工業上生産上、非平衡状態で存在する相、相を効率よく減少させるために、中間の焼鈍工程時にItの数値を、短時間焼鈍の場合、好ましくは440~580で高めにし、または、バッチ式焼鈍の場合、420~560の温度で焼鈍し、Itの数値を、380~540とし、相、相の合計の占める面積率を0~1.0%に減少させ、但し、結晶粒が所定の大きさを超えない程度の3~12 $\mu$ mとし、そして最終の再結晶焼鈍で、短時間であるが、高温の再結晶焼鈍が有効である。この温度(480~690)は、いずれも、相が安定な領域から外れ、相を減少させることが出来ている。

10

20

30

40

50

## 【0050】

本発明の一実施形態として、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第2冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、仕上げ冷間圧延工程とを順に含む製造工程を例として示したが、再結晶熱処理工程までの工程を必ずしも行わなくてもよい。仕上げ冷間圧延工程前の銅合金材料の金属組織が、平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であればよく、例えば、熱間押出や鍛造や熱処理等の工程によって、そのような金属組織の銅合金材料を得てもよい。

## 【実施例】

## 【0051】

上述した第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金及び比較用の組成の銅合金を用い、製造工程を変えて試料を作成した。

表1は、試料として作成した第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金及び比較用の銅合金の組成を示す。ここで、Coが0.001mass%以下の場合、Niが0.01mass%以下の場合、Feが0.005mass%以下の場合は空欄にしている。

## 【0052】

【表 1】

	合金 No.	合金組成 (mass%)								f1	f2	[Co] /[P]	[Ni] / [P]
		Cu	Zn	Sn	P	Co	Ni	Fe	その他				
第1発明 合金	1	Rem.	31.62	0.43	0.02					40.2	35.4	0.0	0.0
	2	Rem.	33.11	0.33	0.02					39.7	35.7	0.0	0.0
	3	Rem.	30.10	0.60	0.03					42.1	35.4	0.0	0.0
	4	Rem.	30.54	0.47	0.02					39.9	34.8	0.0	0.0
第2発明 合金	5	Rem.	30.02	0.55	0.02	0.02				41.0	34.9	1.0	0.0
	6	Rem.	31.33	0.46	0.03	0.02				40.5	35.5	0.7	0.0
	7	Rem.	32.64	0.33	0.02	0.009				39.2	35.2	0.5	0.0
	8	Rem.	31.13	0.40	0.04	0.03				39.1	34.6	0.8	0.0
	9	Rem.	31.75	0.44	0.04		1.29			40.6	35.7	0.0	32.3
	10A	Rem.	29.03	0.65	0.02		0.66			42.0	34.7	0.0	33.0
	10B	Rem.	29.80	0.56	0.03	0.01	0.75			41.0	34.8	0.3	25.0
第1発明 合金	11	Rem.	29.82	0.37	0.02					37.2	32.9	0.0	0.0
	12	Rem.	33.90	0.26	0.02					39.1	34.8	0.0	0.0
	13	Rem.	32.02	0.36	0.009					39.2	35.0	0.0	0.0
第2発明 合金	14	Rem.	31.34	0.36	0.03	0.02				38.5	34.3	0.7	0.0
	14A	Rem.	31.42	0.36	0.03	0.04				38.6	34.4	1.3	0.0
	15	Rem.	34.05	0.26	0.02	0.02				39.3	35.0	1.0	0.0
	16	Rem.	31.16	0.46	0.014	0.008				40.4	35.3	0.6	0.0
	17	Rem.	29.05	0.42	0.03		0.74			37.5	32.8	0.0	24.7
	18	Rem.	34.10	0.33	0.04	0.02	0.98			40.7	36.6	0.5	24.5
	19	Rem.	31.50	0.55	0.04	0.01	1.33			42.5	36.4	0.3	33.3
第3発明 合金	20	Rem.	31.13	0.38	0.03			0.02		38.7	34.4	0.0	0.0
第4発明 合金	20A	Rem.	30.42	0.51	0.03		0.77	0.013		40.6	35.0	0.0	25.7
	20B	Rem.	31.30	0.45	0.03	0.02		0.01		40.3	35.3	0.7	0.0
比較用 合金	21	Rem.	32.50	0.35	0.08					39.5	35.3	0.0	0.0
	22	Rem.	30.58	0.43	0.003					39.2	34.4	0.0	0.0
	23	Rem.	31.20	0.40	0.002	0.01				39.2	34.7	5.0	0.0
	24	Rem.	32.35	0.36	0.09	0.02				39.6	35.3	0.2	0.0
	25	Rem.	31.43	0.45	0.03	0.09				40.4	35.5	3.0	0.0
	26	Rem.	35.80	0.25	0.03					40.8	35.8	0.0	0.0
	27	Rem.	27.70	0.50	0.02					37.7	32.2	0.0	0.0
	28	Rem.	29.30	0.79	0.02					45.1	35.9	0.0	0.0
	29	Rem.	32.34	0.54	0.03					43.1	37.2	0.0	0.0
	30	Rem.	31.03	0.26	0.02					36.2	31.9	0.0	0.0
	31	Rem.	30.64	0.27	0.02	0.01				36.0	31.9	0.5	0.0
	32	Rem.	33.76	0.39	0.02	0.02				41.6	37.1	1.0	0.0
	33	Rem.	34.50	0.36	0.03		0.63			41.7	37.5	0.0	21.0
	34	Rem.	31.50	0.69	0.03		0.61			45.3	37.5	0.0	20.3
第2発明 合金	35	Rem.	30.70	0.45	0.05	0.02	0.65			39.7	34.7	0.4	13.0
	36	Rem.	30.55	0.42	0.01		0.88			39.0	34.3	0.0	88.0
比較用 合金	37	Rem.	30.75	0.38	0.01		0.41			38.4	34.0	0.0	41.0
第4発明 合金	38	Rem.	30.85	0.44	0.03	0.03		0.02		39.7	34.8	1.0	0.0
比較用 合金	39	Rem.	30.55	0.46	0.02			0.04		39.8	34.7	0.0	0.0
	40	Rem.	31.10	0.41	0.02				Cr: 0.04	39.3	34.7	0.0	0.0
	41	Rem.	34.60	0.13	0.01					37.2		0.0	0.0
	42	Rem.	27.65	0.53	0.01		0.66			38.3	32.4	0.0	66.0

$$f1 = [Zn] + 20 [Sn]$$

$$f2 = [Zn] + 9 ([Sn] - 0.25)^{1/2}$$

比較用合金は、下記の点で、発明合金の組成範囲から外れている。

合金 No. 21 は、発明合金の組成範囲よりも P の含有量が多い。

合金 No. 22 は、発明合金の組成範囲よりも P の含有量が少ない。

合金 No. 23 は、発明合金の組成範囲よりも P の含有量が少ない。

合金 No. 24 は、発明合金の組成範囲よりも P の含有量が多い。

合金 No. 25 は、発明合金の組成範囲よりも Co の含有量が多い。

合金 No. 26 は、発明合金の組成範囲よりも Zn の含有量が多い。

合金 No. 27 は、発明合金の組成範囲よりも Zn の含有量が少ない。

合金 No. 28 は、発明合金の組成範囲よりも Sn の含有量が多く、指数 f 1 が発明合金の範囲よりも大きい。

10

合金 No. 29 は、指数 f 2 が発明合金の範囲よりも大きい。

合金 No. 30 は、指数 f 1 が発明合金の範囲よりも小さい。

合金 No. 31 は、指数 f 1 が発明合金の範囲よりも小さい。

合金 No. 32 は、指数 f 2 が発明合金の範囲よりも大きい。

合金 No. 33 は、指数 f 2 が発明合金の範囲よりも大きい。

合金 No. 34 は、指数 f 1 が発明合金の範囲よりも大きく、指数 f 2 が発明合金の範囲よりも大きい。

合金 No. 37 は、発明合金の組成範囲よりも Ni の含有量が少ない。

合金 No. 39 は、発明合金の組成範囲よりも Fe の含有量が多い。

合金 No. 40 は、Cr が入っている。

20

合金 No. 41 は、発明合金の組成範囲よりも Sn の含有量が少ない。

合金 No. 42 は、発明合金の組成範囲よりも Zn の含有量が少ない。

#### 【0054】

試料の製造工程は A、B、C の 3 種類で行い、それぞれの製造工程で更に製造条件を変化させた。製造工程 A は、実際の量産設備で行い、製造工程 B、C は実験設備で行った。表 2 は、各製造工程の製造条件を示す。

#### 【0055】

【 表 2 】

工程 No.	熱間圧延 工程	冷却工程	ミ ー リ ン グ 工 程	第1冷間圧 延工程		焼鈍工程		第2冷間圧 延工程		再結晶熱処理工程		仕上げ冷間 圧延工程		回復熱処理工程	
				開始温度、 板厚	冷却速度	板厚 (mm)	Red (%)*1	熱処理条件	It	板厚 (mm)	Red (%)	熱処理条件	It	板厚 (mm)	Red (%)
A1	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
A2	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	590°C×0.07min	414	0.3	20	
A3	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	660°C×0.08min	494	0.3	20	
A4	比較例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	535°C×0.07min	359	0.3	20	
A41	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	535°C×0.07min	359	0.3	16.7	
A5	比較例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	695°C×0.08min	529	0.3	20	
A6	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	460°C×0.03min
B0*2	実施例	830°C、8mm	0.3°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B1	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B21	比較例	830°C、8mm	0.3°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B31	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.2	85	480°C×4Hr	458	0.375	68.8	625°C×0.07min	466	0.3	20	
B32	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	0.65	91.9	480°C×4Hr	463	0.375	42.3	625°C×0.07min	436	0.3	20	
B41	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	520°C×4Hr	496	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B42	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	570°C×4Hr	546	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B43	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	580°C×0.2min	469	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B44	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	560°C×0.4min	475	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	240°C×0.2min
B45	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×0.2min	369	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B46	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	390°C×4Hr	366	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
C2	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	265°C×0.1min
C1	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	

\*1 酸洗による板厚の減少は無しとして、第1冷間圧延工程のRedを計算した。

\*2 工程B0は熱間圧延後に0.3°C/秒の冷却速度で350°C以下まで冷却した後に、温度：550°Cで4時間保持の熱処理を行った。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

製造工程 A ( A 1 , A 2 , A 3 , A 4 , A 4 1 , A 5 , A 6 ) は、内容積 10 トンの中周波溶解炉で原料を溶解し、半連続鋳造で断面が厚み 190 mm、幅 630 mm の鋳塊を製造した。鋳塊は、各々長さ 1.5 m に切断し、その後、熱間圧延工程 ( 板厚 12 mm ) 冷却工程 - ミーリング工程 ( 板厚 11 mm ) 第 1 冷間圧延工程 ( 板厚 1.5 mm ) 焼鈍工程 ( 480 、4 時間保持 ) 第 2 冷間圧延工程 ( 板厚 0.375 mm、冷間加工率 75 %、一部は板厚 0.36 mm、冷間加工率 76 % ) 再結晶熱処理工程 - 仕上げ冷間圧延工程 ( 板厚 0.3 mm、冷間加工率 20 %、一部は冷間加工率 16.7 % ) - 回復熱処理工程を行なった。

熱間圧延工程での熱間圧延開始温度は 830 とし、板厚 12 mm まで熱間圧延した後、冷却工程でシャワー水冷した。本明細書では、熱間圧延開始温度と鋳塊加熱温度とは同一の意味としている。冷却工程での平均冷却速度は、最終の熱間圧延後、圧延材の温度が 480 のときから 350 までの温度領域での冷却速度とし、圧延板の後端において測定した。測定した平均冷却速度は 5 / 秒であった。

#### 【 0057 】

冷却工程でのシャワー水冷は次のように行った。シャワー設備は、熱間圧延時に圧延材を送る搬送ローラ上であって熱間圧延のローラから離れた個所に設けられている。圧延材は、熱間圧延の最終パスが終了すると、搬送ローラによってシャワー設備に送られ、シャワーが行われている個所を通過しながら先端から後端にかけて順に冷却される。そして、冷却速度の測定は次のように行った。圧延材の温度の測定個所は、熱間圧延の最終パスにおける圧延材の後端の部分 ( 正確には圧延材の長手方向において、圧延先端から圧延材長さの 90 % の位置 ) とし、最終パスが終了しシャワー設備に送られる直前と、シャワー水冷が終了した時点で温度を測定し、このときの測定温度と測定を行った時間間隔に基づいて冷却速度を算出した。温度測定は放射温度計によって行った。放射温度計は高千穂精機株式会社の赤外線温度計 F l u k e - 574 を用いた。このために、圧延材後端がシャワー設備に到達し、シャワー水が圧延材にかかるまでは空冷の状態となり、そのときの冷却速度は遅くなる。また、最終板厚が薄いほどシャワー設備に到達するまでの時間がかかるので、冷却速度は遅くなる。

#### 【 0058 】

焼鈍工程は、圧延材をバッチ式の焼鈍炉で実施し、加熱温度 480 、保持時間 4 時間の条件で行った。

再結晶焼鈍工程では、圧延材の最高到達温度  $T_{max}$  ( ) と、圧延材の最高到達温度より 50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間  $t_m$  ( min ) とを、製造工程 A 1 ( 625 0.07 min )、製造工程 A 2 ( 590 0.07 min )、製造工程 A 3 ( 660 0.08 min )、製造工程 A 4 および A 4 1 ( 535 0.07 min )、製造工程 A 5 ( 695 0.08 min ) に変化させた。

そして、製造工程 A 4 1 は、仕上げ冷間圧延工程の冷間加工率を 16.7 % とした。

また、製造工程 A 6 は、仕上げ冷間圧延工程後に回復熱処理工程を行い、条件は、圧延材の最高到達温度  $T_{max}$  ( ) を 460 ( ) とし、圧延材の最高到達温度より 50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間  $t_m$  ( min ) を 0.03 分とした。

#### 【 0059 】

また、製造工程 B ( B 0 , B 1 , B 2 1 , B 3 1 , B 3 2 , B 4 1 , B 4 2 , B 4 3 , B 4 4 , B 4 5 , B , 4 6 ) は、次のように行なった。

製造工程 A の鋳塊から厚み 40 mm、幅 120 mm、長さ 190 mm のラボ試験用鋳塊を切り出し、その後、熱間圧延工程 ( 板厚 8 mm ) 冷却工程 ( シャワー水冷 ) - 酸洗工程 第 1 冷間圧延工程 焼鈍工程 第 2 冷間圧延工程 ( 厚み 0.375 mm ) 再結晶熱処理工程 - 仕上げ冷間圧延工程 ( 板厚 0.3 mm、加工率 20 % ) を行なった。

熱間圧延工程は、830 に鋳塊を加熱し、厚み 8 mm にまで熱間圧延した。冷却工程での冷却速度 ( 圧延材の温度が 480 のときから 350 までの冷却速度 ) は、5 / 秒で行い、製造工程 B 0、B 2 1 については、0.3 / 秒で行った。

10

20

30

40

50

さらに製造工程 B 0 については、冷却後に、最高到達温度：550 で4時間保持の熱処理を行った。

冷却工程後に表面を酸洗し、第1冷間圧延工程で1.5mm、1.2mm（製造工程 B 3 1）、又は0.65mm（製造工程 B 3 2）まで冷間圧延し、焼鈍工程の条件を製造工程 B 4 3（580、0.2分保持）、製造工程 B 0、B 1、B 2 1、B 3 1、B 3 2、（480、4時間保持）、製造工程 B 4 1（520、4時間保持）、製造工程 B 4 2（570、4時間保持）、製造工程 B 4 4（560、0.4分保持）、製造工程 B 4 5（480、0.2分保持）、製造工程 B 4 6（390、4時間保持）に変化させて行った。その後、第2冷間圧延工程で、0.375mmに圧延した。

再結晶熱処理工程は、 $T_{max}$ を625（）、保持時間 $t_m$ を0.07分の条件で行った。そして、仕上げ冷間圧延工程で0.3mmまで冷間圧延（冷間加工率：20%）した。また、製造工程 B 4 4 は、仕上げ冷間圧延工程後に回復熱処理工程を行い、条件は、圧延材の最高到達温度 $T_{max}$ （）を240（）とし、圧延材の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間 $t_m$ （min）を0.2分とした。この条件は、実操業での、Snめっきに相当する条件である。

製造工程 B 及び後述する製造工程 C においては、製造工程 A で、連続焼鈍ライン等で行う短時間の熱処理に相当する工程は、ソルトバスに圧延材を浸漬することにより代用とし、最高到達温度をソルトバスの液温度とし、浸漬時間を保持時間とし、浸漬後空冷した。なお、ソルト（溶液）は、BaCl、KCl、NaClの混合物を使用した。

#### 【0060】

更に、実験室テストとして工程 C（C 1、C 2）を次のように行なった。実験室の電気炉で所定の成分になるように溶解、鑄造し、厚み40mm、幅120mm、長さ190mmのラポ試験用鑄塊を得た。以後、前述の製造工程 B 1 と同じプロセスで製作した。すなわち、830 に鑄塊を加熱し、厚み8mmにまで熱間圧延し、熱間圧延後に、圧延材の温度が480 のときから350 までの温度範囲を冷却速度5 /秒で冷却した。冷却後に表面を酸洗し、第1冷間圧延工程で1.5mmまで冷間圧延した。冷間圧延後に焼鈍工程を480、4時間の条件で行い、第2冷間圧延工程で0.375mmに冷間圧延した。再結晶熱処理工程は、 $T_{max}$ を625（）、保持時間 $t_m$ を0.07分の条件で実施した。そして、仕上げ冷間圧延工程で0.3mmに冷間圧延（冷間加工率：20%）した。製造工程 C 2 は、仕上げ冷間圧延工程後に回復熱処理工程を行い、条件は、圧延材の最高到達温度 $T_{max}$ （）を265（）とし、圧延材の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間 $t_m$ （min）を0.1分とした。

#### 【0061】

上述した方法により作成した銅合金の評価として、引張強度、耐力、伸び、導電率、曲げ加工性、ばね限界値を測定した。また、金属組織を観察して平均結晶粒径と、相と相の面積率を測定した。

上記の各試験の結果を表3乃至表9に示す。尚、製造工程 A 6 は、回復熱処理工程を行っているので、「仕上げ冷間圧延後の特性」の欄に回復熱処理工程後のデータを記載している。

#### 【0062】

10

20

30

40

【表 3】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱 処理工程 後の析出 物の平均 粒径	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相+γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ 冷間圧 延後	焼鈍 工程 後	熱間圧 延後	仕上げ 冷間圧 延後	焼鈍 工程 後	熱間 圧延 後	引張 強度	耐力	伸び	導電率	バラ ス指数 f <sub>e</sub>	曲げ加工性 90度 方向	0度 方向	応力 緩和 率	ばね 限界値
			nm		μm	μm	μm	%	%	%	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	% IACS		Bad Way	Good Way	%	N/mm <sup>2</sup>
1		A1		8.48	4.0	4.5	20	0.4	1.0	2.4	591	547	8	24.1	370	A	A	62	380
2		A2		8.48	3.1	4.5	20	0.6	1.0	2.4	608	570	6	24.1	373	B	A	68	420
3		A4		8.48	1.9	4.5	20	0.9	1.0	2.3	624	583	4	24.2	376	C	B	69	427
4		A41		8.48	1.9	4.5	20	0.9	1.0	2.3	597	556	8	24.3	375	C	A		377
5		A3		8.48	5.5	4.5	20	0.2	1.0	2.4	569	532	9	24.1	359	A	A		350
6		A5		8.48	14.0	4.5	20	0.4	1.0	2.4	520	486	9	24.1	328	A	A		265
7		A6		8.49	4.0	4.5	20	0.3	1.0	2.4	607	576	5	24.8	374	A	A	51	540
8		B0		8.48	4.2	6.5	35	0.1	0.3	0.8	570	531	9	24.2	360	A	A		344
9	1	B1		8.48	4.0	4.7	23	0.3	1.1	2.5	588	546	9	24.1	371	A	A	64	377
10		B21		8.48	3.7	4.7	25	1.0	1.4	2.1	583	547	5	24.3	356	C	B		330
11		B31		8.48	4.0	4.7	23	0.5	1.0	2.5	575	534	7	24.0	355	A	A		370
12		B32		8.48	4.3混粒	4.5	23	0.6	1.0	2.5	569	530	6	24.1	349	B	A		356
13		B41		8.48	4.3	7.5	23	0.1	0.5	2.5	566	524	8	24.0	353	A	A	61	365
14		B42		8.48	5混粒	20.0	23	0.0	0.3	2.5	551	503	5	24.1	335	B	A		344
15		B43		8.48	3.8	5.0	23	0.2	0.7	2.5	583	546	9	24.2	369	A	A		378
N1		B44		8.48	4.2	5.0	23	0.2	0.6	2.5	591	552	7	24.4	368	A	A	50	530
N2		B45		8.48	2.0	2.5	23	1.4	1.9	2.5	602	563	4	24.1	362	C	B	69	413
N3		B46		8.48	2.0	2.5	23	1.3	1.8	2.5	601	559	5	24.2	366	C	B		410
16		A1		8.46	4.0	4.8	20	0.6	1.2	3.4	584	545	8	23.9	364	A	A	66	
17		A2		8.46	3.6	4.8	20	0.8	1.2	3.4	591	556	7	23.9	365	B	B		
18		A4		8.46	2.3	4.8	20	1.1	1.2	3.4	614	573	3	24.0	366	C	C		
19		A41		8.46	2.3	4.8	20	1.1	1.2	3.4	588	549	6	24.1	362	C	A		
20		A3		8.46	6.0	4.8	20	0.5	1.2	3.4	545	513	8	24.0	341	A	A		
21		A5		8.46	12.0	4.8	20	0.6	1.2	3.4	514	478	9	23.9	324	A	A		
22		A6		8.48	4.0	4.8	20	0.6	1.2	3.4	598	567	5	24.4	366	B	A	53	
N4		B41		8.48	5.0	8.0	23	0.2	0.6	3.4	566	524	9	24.0	356	A	A	63	
N5		B46		8.48	2.0	2.7	23	1.8	2.4	3.4	611	562	3	24.2	365	C	C		
23		A1		8.50	3.3	4.4	20	0.4	0.8	2.1	597	556	8	23.1	365	A	A	63	411
24		A2		8.50	2.9	4.4	20	0.6	0.8	2.1	610	573	7	23.1	369	B	A	66	432
25		A4		8.50	1.9	4.4	20	0.8	0.8	2.1	630	583	4	23.1	370	C	B		448

10

20

30

40

【表 4】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱処理工程後の析出物の平均粒径 nm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相 + γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ冷間圧延後 μm	焼鈍工程後 μm	熱間圧延後 μm	仕上げ冷間圧延後 %	焼鈍工程後 %	熱間圧延後 %	引張強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 %IACS	バランス指数 f <sub>e</sub>	曲げ加工性 90度方向 Bad Way	曲げ加工性 0度方向 Good Way	応力緩和率 %	ばね限界値 N/mm <sup>2</sup>
26		A41		8.51	1.9	4.4	20	0.8	0.8	2.1	604	559	6	23.1	362	C	A		390
27		A3		8.50	5.2	4.4	20	0.3	0.8	2.1	559	520	9	23.1	345	A	A		362
28		A5		8.50	12.0	4.4	20	0.3	0.8	2.1	526	478	9	23.1	324	A	A		278
29		A6		8.52	3.3	4.4	20	0.3	0.8	2.1	608	570	6	23.8	369	B	A	51	556
30		B0		8.50	4.2	6.0	35	0.1	0.2	0.7	576	532	10	23.4	361	A	A		
31		B1		8.50	3.5	4.5	23	0.4	0.8	2.2	595	555	9	23.3	368	A	A		
32		B21		8.49	3.8	4.5	23	0.7	1.1	1.8	586	540	6	23.5	355	C	A		
33	3	B31		8.50	3.8	4.5	23	0.3	0.7	2.0	581	545	7	23.3	353	A	A		
34		B32		8.50	4.2混粒	4.3	23	0.4	0.7	2.2	569	523	5	23.2	339	B	A		
35		B41		8.51	4.0	6.5	23	0.0	0.3	2.2	577	536	7	23.2	349	A	A		
36		B42		8.50	4.3混粒	18.0	23	0.0	0.2	2.2	566	522	5	23.3	337	B	B		
37		B43		8.50	3.5	5.0	23	0.2	0.6	2.2	590	555	9	23.4	366	A	A		
N6		B44		8.50	3.8	5.0	23	0.2	0.6	2.2	591	552	8	23.3	362	A	A	50	535
N7		B45		8.51	2.2	2.5	23	1.2	1.6	2.2	622	574	4	24.1	373	C	B	67	423
N8		B46		8.51	2.0	2.5	23	1.1	1.5	2.2	625	577	4	24.2	376	C	B		430
38		A1		8.52	4.2	4.5	23	0.0	0.4	0.7	587	546	9	23.9	367	A	A		
39		A2		8.52	3.1	4.5	23	0.1	0.4	0.7	594	559	8	23.9	368	A	A		
40		A4		8.52	2.3	4.5	23	0.3	0.4	0.7	618	576	6	24.0	377	C	A		
41	4	A41		8.53	2.3	4.5	23	0.3	0.4	0.7	592	563	10	24.1	375	B	A		
42		A3		8.52	6.0	4.5	23	0.0	0.4	0.7	546	504	9	23.9	341	A	A		
43		A5		8.52	14.0	4.5	23	0.1	0.4	0.7	510	472	10	23.9	322	A	A		
44		A6		8.54	3.6	4.5	23	0.0	0.4	0.7	599	566	6	24.4	367	A	A		
45		A1	18.0	8.51	2.4	3.2	15	0.0	0.5	1.1	607	564	7	23.5	370	A	A	56	407
46		A2	11.0	8.51	2.1	3.2	15	0.2	0.5	1.1	620	580	6	23.5	374	B	A	57	430
47		A4	4.5	8.52	1.5	3.2	15	0.5	0.5	1.1	639	597	2	23.5	371	C	C	57	446
48		A41		8.51	1.5	3.2	15	0.5	0.5	1.1	612	565	5	23.7	368	C	A		402
49		A3	32.0	8.51	3.8	3.2	15	0.0	0.5	1.1	585	541	8	23.5	360	A	A	58	350
50		A5	55.0	8.51	8.5	3.2	15	0.2	0.5	1.1	534	482	9	23.5	332	A	A		277

10

20

30

40

【表 5】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱処理工程後の析出物の平均粒径 nm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相 + γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ冷間圧延後 μm	焼鈍工程後 μm	熱間圧延後 μm	仕上げ冷間圧延後 %	焼鈍工程後 %	熱間圧延後 %	引張強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 %IACS	バランス指数 f <sub>e</sub>	90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way	応力緩和率 %	ばね限界値 N/mm <sup>2</sup>
51		A6		8.53	2.4	3.2	15	0.0	0.5	1.1	620	583	5	24.4	377	B	B	44	558
52		B0	36.0	8.51	3.0	4.3	20	0.0	0.1	0.4	583	537	8	23.6	359	A	A	57	362
53		B1	22.0	8.52	2.5	3.5	15	0.0	0.5	1.1	603	563	7	23.5	367	A	A	56	390
54		B21	50.0	8.51	2.6	3.5	15	0.5	0.7	1.0	597	558	4	23.7	355	C	A		345
55		B31		8.50	2.7	3.5	15	0.2	0.4	1.2	590	551	6	23.5	357	A	A		391
56	5	B32		8.51	3.3混粒	3.2	15	0.1	0.4	1.1	584	544	4	23.4	345	B	A		376
57		B41	30.0	8.51	3.0	5.0	15	0.0	0.2	1.1	585	550	5	23.5	350	A	A	58	382
58		B42	52.0	8.51	3.5混粒	13.5	15	0.0	0.1	1.1	570	532	4	23.5	338	B	A		366
59		B43	22.0	8.52	2.6	3.6	15	0.0	0.3	1.1	595	559	7	23.6	363	A	A		380
N9		B44		8.52	2.5	3.8	15	0.0	0.3	1.1	608	568	7	23.4	369	B	A	45	533
60		A1	15.0	8.48	2.6	3.5	17	0.4	0.9	2.2	604	560	6	24.1	371	A	A	57	397
61		A2	10.0	8.48	2.3	3.5	17	0.6	0.9	2.2	617	575	4	24.1	371	B	A	59	418
62		A4	4.5	8.48	1.7	3.5	17	0.8	0.9	2.3	636	593	2	24.2	376	C	C	60	427
63		A41		8.48	1.7	3.5	17	0.8	0.9	2.3	609	562	4	24.3	368	C	B		377
64		A3	30.0	8.48	3.5	3.5	17	0.1	0.9	2.2	584	538	7	24.1	362	A	A	56	344
65		A5	52.0	8.48	9.0	3.5	17	0.3	0.9	2.2	533	477	7	24.1	330	A	A	56	258
66		A6		8.49	2.6	3.5	17	0.3	0.9	2.2	615	578	4	24.9	376	B	A	46	524
67		B0	35.0	8.48	3.0	5.0	25	0.1	0.3	0.7	584	539	8	24.2	366	A	A	56	
68		B1	21.0	8.48	2.8	3.8	20	0.3	1.1	2.3	601	560	6	24.1	369	A	A	57	
69		B21	47.0	8.48	3.0	4.5	20	0.9	1.3	2.0	594	558	4	24.3	359	C	B		
70		B31		8.48	2.8	3.8	20	0.2	0.9	2.3	590	552	5	24.0	358	A	A		
71		B32		8.48	3.5混粒	3.5	20	0.3	0.8	2.3	563	520	4	24.1	339	B	A		
72		B41	27.0	8.48	3.4	6.0	20	0.1	0.3	2.3	584	542	5	24.0	354	A	A	57	
73		B42	50.0	8.48	4混粒	15.0	20	0.0	0.2	2.3	567	533	3	24.1	338	B	B		
74		B43	16.0	8.48	3.0	4.0	20	0.2	0.7	2.3	593	556	7	24.2	368	A	A		
N10		B44		8.50	3.3	4.0	20	0.2	0.6	2.3	591	552	8	23.3	362	B	A	47	510
N11		B45	9.0	8.48	1.8	2.5	20	1.1	1.6	2.3	627	575	4	23.4	372	C	B		405
N12		B46		8.48	1.8	2.3	20	1.1	1.5	2.3	630	580	4	23.4	374	C	B	61	
75	7	A1	15.0	8.48	2.8	3.5	20	0.2	0.6	1.4	592	548	7	24.7	371	A	A		

【表 6】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱 処理工程 後の析出 物の平均 粒径 mm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相+γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ 冷間圧 延後 μm	焼鈍 工程 後 μm	熱間圧 延後 μm	仕上げ 冷間 圧延 後 %	焼鈍 工程 後 %	熱間 圧延 後 %	引張 強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 % IACS	バラ ス指数 f <sub>e</sub>	90度 方向 Bad Way	0度 方向 Good Way	応力 緩和 率 %	ばね 限界値 N/mm <sup>2</sup>
76	7	A2		8.48	2.2	3.5	20	0.3	0.6	1.4	604	566	6	24.7	375	B	A		
77		A5		8.48	10.0	3.5	20	0.0	0.6	1.4	514	467	8	24.8	326	A	A		
78	8	A1	13.0	8.50	2.7	3.2	17	0.0	0.3	0.6	590	552	7	24.5	368	A	A		
79		A2		8.50	2.2	3.2	17	0.2	0.3	0.6	601	557	6	24.5	371	A	A		
80		A4	4.0	8.50	1.6	3.2	17	0.2	0.3	0.6	619	568	2	24.5	368	C	A		
81		A3		8.50	3.5	3.2	17	0.0	0.3	0.6	577	530	8	24.5	363	A	A		
82		A5		8.50	8.5	3.2	17	0.0	0.3	0.6	526	477	10	24.5	337	A	A		
83		A6		8.50	2.7	3.2	17	0.0	0.3	0.6	601	573	5	25.3	373	A	A		
N13	9	A1	22.0	8.52	3.5	4.5	17	0.3	0.9	2.4	597	550	8	23.0	363	A	A	42	400
N14		A2	13.0	8.52	2.8	4.5	17	0.4	0.9	2.4	612	572	6	23.0	365	B	A	46	422
N15		A4	9.0	8.52	1.9	4.5	17	0.7	0.9	2.3	629	582	4	23.1	369	C	B	48	433
N16		A41		8.52	1.9	4.5	17	0.6	0.9	2.4	605	555	8	23.2	369	C	A		387
N17		A3	38.0	8.52	4.5	4.5	17	0.1	0.9	2.4	578	532	9	23.0	355	A	A	40	355
N18		A5	62.0	8.52	8.0	4.5	17	0.3	0.9	2.4	538	483	9	23.0	330	A	A		278
N19		A6		8.53	3.5	4.5	17	0.3	0.9	2.4	615	570	5	23.5	367	B	A	21	540
N20		B0	42.0	8.52	3.8	6.0	23	0.0	0.2	0.7	570	527	9	23.2	351	A	A	46	345
N21		B1	24.0	8.52	3.5	4.5	17	0.3	0.9	2.5	590	545	9	23.0	362	A	A	42	400
N22		B21	56.0	8.52	3.8	4.5	17	0.9	1.2	2.1	583	544	5	23.2	346	C	B		344
N23	B31		8.52	3.5	4.5	17	0.4	0.8	2.5	578	535	7	23.0	348	A	A	45	380	
N24	B32		8.52	4.2	4.2	17	0.5	0.9	2.5	568	521	6	23.0	339	C	A		350	
N25	B41	36.0	8.52	3.7	6.0	17	0.0	0.4	2.5	575	526	8	22.9	349	A	A	40	365	
N26	B42	60.0	8.52	4.5	15.0	17	0.1	0.3	2.5	550	505	5	23.0	325	B	A		360	
N27	B43	25.0	8.52	3.5	4.5	17	0.3	0.8	2.5	591	547	9	23.1	363	A	A	42	388	
N28	B44		8.53	3.3	4.2	17	0.2	0.8	2.5	604	565	6	23.5	364	B	A	21	545	
N29	B45	16.0	8.52	2.2	2.5	17	1.2	1.6	2.5	622	577	5	23.0	368	C	B		425	
N30	B46	12.0	8.52	2.0	2.5	17	1.2	1.7	2.5	624	576	5	23.0	369	C	B	48	518	
N31	A1	20.0	8.54	3.2	4.0	20	0.1	0.4	1.3	610	563	8	22.5	366	A	A	46	390	
N32	A2	12.0	8.54	3.0	4.0	20	0.3	0.4	1.3	618	560	7	22.5	367	A	A	48		
N33	A4	7.0	8.54	2.2	4.0	20	0.3	0.4	1.3	622	569	5	22.6	364	C	B			

【表 7】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱処理後の析出物の平均粒径 nm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相 + γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ冷間圧延後 μm	焼鈍工程後 μm	熱間圧延後 μm	仕上げ冷間圧延後 %	焼鈍工程後 %	熱間圧延後 %	引張強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 % IACS	バランス指数 f <sub>e</sub>	90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way	応力緩和率 %	ばね限界値 N/mm <sup>2</sup>
N34		A41		8.54	2.2	4.0	20	0.3	0.4	1.3	607	554	7	22.7	362	B	A		
N35		A3	35.0	8.54	5.0	4.0	20	0.0	0.4	1.3	580	532	9	22.5	351	A	A	45	
N36	10A	A5	53.0	8.54	9.0	4.0	20	0.2	0.4	1.3	538	482	8	22.5	323	A	A		
N37		A6		8.55	3.2	4.0	20	0.1	0.4	1.3	615	570	6	23.1	366	A	A	28	540
N38		B44		8.54	3.3	4.0	20	0.1	0.3	1.3	620	575	6	23.2	371	A	A	29	545
N39		A1	15.0	8.53	2.8	3.5	17	0.0	0.4	1.1	605	566	8	23.1	368	A	A	45	398
N40		A2	11.0	8.53	2.3	3.5	17	0.2	0.4	1.1	616	572	6	23.1	368	B	A	47	416
N41		A4	5.0	8.53	1.8	3.5	17	0.3	0.4	1.1	633	580	3	23.1	367	C	C	49	425
N42		A41		8.53	1.8	3.5	17	0.3	0.4	1.1	617	565	6	23.3	370	C	A		395
N43		A3	28.0	8.53	3.5	3.5	17	0.0	0.4	1.1	589	536	9	23.2	363	A	A	43	350
N44		A5	50.0	8.53	8.0	3.5	17	0.0	0.4	1.1	538	485	9	23.3	332	A	A		277
N45		A6		8.54	2.8	3.5	17	0.0	0.4	1.1	620	582	5	23.5	370	B	A	26	553
N46		B0	36.0	8.53	3.5	4.5	25	0.0	0.0	0.4	584	540	8	23.1	355	A	A	49	362
N47		B1	18.0	8.53	2.8	3.5	20	0.1	0.4	1.1	603	564	8	23.1	367	A	A	45	390
N48	10B	B21	48.0	8.53	3.0	3.5	20	0.4	0.6	1.0	587	549	5	23.3	349	B	A		345
N49		B31		8.53	3.0	3.2	20	0.1	0.3	1.2	590	547	6	23.2	353	A	A	48	388
N50		B32		8.53	3.5混粒	3.0	20	0.1	0.3	1.1	578	532	4	23.1	339	C	A		376
N51		B41	30.0	8.53	3.3	5.5	20	0.0	0.2	1.1	584	532	9	23.2	359	A	A	44	382
N52		B42	52.0	8.53	4混粒	12.0	20	0.0	0.1	1.1	559	511	7	23.2	338	B	A		360
N53		B43	22.0	8.53	2.8	3.5	20	0.0	0.3	1.1	600	558	8	23.3	367	A	A	46	390
N54		B44		8.54	2.8	3.5	20	0.0	0.3	1.1	617	566	6	23.7	373	B	A	26	544
N55		B45	14.0	8.53	2.0	2.3	20	0.6	0.8	1.1	622	570	4	23.3	366	B	B		405
N56		B46	8.0	8.53	2.0	2.3	20	0.6	0.8	1.1	623	574	4	23.2	366	C	B	50	408
84	11	C1		8.52	5.0	5.5	20	0.0	0.0	0.3	548	510	9	24.3	346	A	A	62	365
85	12	C1		8.47	4.5	6.0	23	0.1	0.4	0.8	572	536	8	24.0	357	A	A	64	377
86	13	C1		8.48	4.8	6.5	23	0.2	0.4	1.2	554	510	9	23.9	348	A	A	66	368
87	14	C1		8.49	2.7	3.5	15	0.0	0.3	0.5	584	546	6	24.5	361	A	A	57	380
N57		C2		8.49	2.7	3.5	15	0.0	0.3	0.5	596	554	5	24.8	367	A	A	45	522
N58	14A	C1		8.49	2.2	3.0	12	0.0	0.3	0.5	598	554	5	24.5	366	B	A		
88	15	C1		8.47	3.0	4.0	17	0.2	0.4	1.0	590	554	6	24.8	368	A	A	58	383

【表 8】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱処理後の析出物の平均粒径 nm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相 + γ相の面積率			仕上げ冷間圧延後の特性								
					仕上げ冷間圧延後 μm	焼鈍工程後 μm	熱間圧延後 μm	仕上げ冷間圧延後 %	焼鈍工程後 %	熱間圧延後 %	引張強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 % IACS	バランス指数 f <sub>e</sub>	90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way	応力緩和率 %	ばね限界値 N/mm <sup>2</sup>
89	16	C1	30.0	8.47	3.5	5.0	17	0.4	0.7	1.7	571	528	7	23.3	348	A	A	59	375
N59		C2		8.47	3.5	5.0	17	0.4	0.7	1.7	595	546	4	23.7	356	B	A	48	538
N60	17	C1	18.0	8.53	3.2	4.0	20	0.0	0.1	0.5	572	526	9	23.1	351	A	A	46	380
N61		C2		8.53	3.2	4.0	20	0.0	0.1	0.5	585	543	7	23.6	356	A	A	24	525
N62	18	C1	13.0	8.48	2.5	3.3	15	0.3	1.0	2.4	604	566	7	23.1	366	A	A	47	398
N63		C2		8.49	2.5	3.3	15	0.3	1.0	2.4	611	570	6	23.4	369	B	A	27	552
N64	19	C1	17.0	8.53	2.7	3.5	17	0.4	1.1	2.6	597	550	8	22.6	359	A	A	43	400
N65		C2		8.54	2.7	3.5	17	0.4	1.1	2.6	608	560	6	23.0	362	B	A	22	545
N66	20	C1	7.0	8.50	2.3	3.0	15	0.0	0.3	0.6	603	550	8	24.5	379	A	A	58	405
N67		C2		8.51	2.3	3.0	15	0.0	0.3	0.6	614	565	7	24.9	385	B	A	47	550
N68	20A	C1	9.0	8.53	2.5	3.5	15	0.0	0.3	0.7	610	560	7	23.4	370	A	A	46	411
N69		C2		8.54	2.5	3.5	15	0.0	0.3	0.7	624	574	5	23.8	374	B	A	29	555
N70	20B	C1	6.0	8.48	2.2	3.0	15	0.3	0.7	1.7	618	572	6	24.0	378	A	A	59	427
N71		C2		8.48	2.2	3.0	15	0.3	0.7	1.7	630	584	4	24.6	383	B	A	48	568
90	21	C1		8.48	3.0	4.0	17	0.4	0.8	1.9	601	552	4	23.8	360	C	B		
91	22	C1		8.48	8.5	12.0	25	0.0	0.3	0.6	523	479	9	24.1	330	A	A	71	335
92	23	C1	70.0	8.48	8.0	10.0	25	0.1	0.4	0.8	522	480	9	24.3	331	A	A	72	328
93	24	C1	3.8	8.47	1.9	2.5	15	0.3	0.7	2.0	618	570	3	24.2	370	C	C		
94	25	C1	3.8	8.48	1.9	2.3	12	0.4	0.9	2.3	627	579	4	22.9	368	C	B	62	
95	26	C1		8.45	5.2	6.0	20	0.9	1.8	4.0	561	520	3	24.2	336	C	B	70	345
96	27	C1		8.57	6.5	7.5	23	0.0	0.0	0.0	527	483	9	24.6	332	A	A		334
97	28	C1		8.51	3.0	4.0	17	1.2	1.6	3.5	605	558	4	22.8	353	C	B	71	
98	29	C1		8.46	3.3	5.0	20	1.5	2.1	5.0	607	557	3	23.7	360	C	C	74	337
99	30	C1		8.49	6.0	8.0	25	0.0	0.0	0.5	531	487	8	24.4	334	A	A	65	324
100	31	C1		8.51	5.0	6.5	20	0.0	0.0	0.3	537	490	6	24.5	331	A	A		319
101	32	C1		8.46	2.8	4.0	15	1.7	2.5	5.5	609	556	3	25.5	374	C	C	70	
102	33	C1		8.48	2.8	4.0	20	1.3	1.8	4.8	616	570	3	24.0	367	C	B	55	

【表 9】

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱 処理工程 後の析出 物の平均 粒径 nm	密度 g/cm <sup>3</sup>	平均結晶粒径			β相 + γ相の面積率				仕上げ冷間圧延後の特性							
					仕上げ 冷間圧 延後 μm	焼鈍 工程 後 μm	熱間圧 延後 μm	仕上げ 冷間 圧延 後 %	焼鈍 工程 後 %	熱間 圧延 後 %	引張 強度 N/mm <sup>2</sup>	耐力 N/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 %IACS	バラ ンス 指数 f <sub>e</sub>	90度 方向 Bad Way	0度 方向 Good Way	応力 緩和 率 %	ばね 限界 値 N/mm <sup>2</sup>
N72	34	C1		8.53	3.0	4.0	20	1.2	1.7	4.5	615	568	4	23.0	360	C	B	57	
N73		C2		8.54	3.0	4.0	20	1.2	1.7	4.5	622	575	3	23.3	362	C	C	42	
N74	35	C1	5.0	8.50	2.3	3.5	20	0.1	0.4	4.8	607	560	5	23.6	364	B	A	54	
N75		C2		8.51	2.3	3.5	20	0.1	0.4	4.8	618	573	4	23.9	369	C	B	41	
N76	36	C1	40.0	8.54	5.5	8.0	20	0.0	0.2	0.6	542	490	8	23.0	329	A	A	55	
N77		C2		8.54	5.5	8.0	20	0.0	0.2	0.6	549	508	7	23.0	330	B	A	43	
N78	37	C1		8.52	6.5	9.0	20	0.0	0.2	0.6	530	481	8	23.0	322	A	A	59	
N79		C2		8.53	6.5	9.0	20	0.0	0.2	0.6	543	584	6	23.4	326	B	A	44	
N80	38	C1	3.3	8.49	1.8	2.5	15	0.1	0.3	0.7	622	565	3	23.9	369	C	C	64	
N81	39	C1	3.7	8.48	1.8	2.3	13	0.2	0.4	0.9	628	570	3	23.8	372	C	C	65	
N82	40	C1	70.0	8.48	7.0	10.0	20	0.2	0.4	0.9	530	492	5	23.8	320	C	A	70	
N83	41	C1		8.46	6.5	10.0	20	0.0	0.4	0.7	526	465	7	25.8	338	B	A	74	
N84	42	C1		8.58	6.0	12.0	30	0.0	0.0	0.3	554	500	7	22.8	330	A	A	51	

引張強度、耐力、及び伸びの測定は、JIS Z 2201、JIS Z 2241に規定される方法に従い、試験片の形状は、5号試験片で実施した。

【0070】

導電率の測定は、日本フェルスター株式会社製の導電率測定装置 (SIGMATEST D2.068) を用いた。なお、本明細書においては、「電気伝導」と「導電」の言葉を同一の意味に使用している。また、熱伝導性と電気伝導性は強い相関があるので、導電率が高い程、熱伝導性が良いことを示す。

【0071】

曲げ加工性は、JIS H 3110で規定されているW曲げで評価した。曲げ試験 (W曲げ) は、次のように行なった。曲げ治具の先端の曲げ半径 (R) は、材料の厚さの 0.67倍 ( $0.3\text{ mm} \times 0.67 = 0.201\text{ mm}$  曲げ半径 =  $0.2\text{ mm}$ )、及び 0.33倍 ( $0.3\text{ mm} \times 0.33 = 0.099\text{ mm}$  曲げ半径 =  $0.1\text{ mm}$ ) とした。サンプルは、いわゆるバッドウェイ (Bad Way) とされる方向で圧延方向に対して90度をなす方向、及びグッドウェイ (Good Way) とされる方向で圧延方向に0度をなす方向に行なった。曲げ加工性の判定は、20倍の実体顕微鏡で観察してクラックの有無で判定し、曲げ半径が、材料の厚さの0.33倍で、クラックが生じなかったものを評価A、曲げ半径が、材料の厚さの0.67倍で、クラックが生じなかったものを評価B、材料の厚さの0.67倍で、クラックが生じたものを評価Cとした。

10

【0072】

ばね限界値の測定は、JIS H 3130に記載される方法に従い、繰り返したわみ式試験によって評価し、永久たわみ量が0.1mmを超えるまで試験を行った。

20

【0073】

再結晶粒の平均粒径の測定は、600倍、300倍、及び150倍等の金属顕微鏡写真で結晶粒の大きさに応じ、適宜倍率を選定し、JIS H 0501における伸銅品結晶粒度試験方法の求積法に準じて測定した。なお、双晶は結晶粒とはみなさない。金属顕微鏡から判断が困難なものは、FE-SEM-EBS P (Electron Back Scattering diffraction Pattern) 法によって求めた。すなわち、FE-SEMは日本電子株式会社製 JSM-7000F、解析にはTSLソリューションズOIM-Ver. 5.1を使用し、平均結晶粒径は解析倍率200倍と500倍の粒度マップ (Grainマップ) から求めた。平均結晶粒径の算出方法は求積法 (JIS H 0501) による。

30

なお、1つの結晶粒は、圧延により伸ばされるが、結晶粒の体積は、圧延によってほとんど変化することは無い。板材を圧延方向に平行、及び圧延方向に垂直に切断した断面において、各々求積法によって測定された平均結晶粒径の平均値を取れば、再結晶段階での平均結晶粒径を推定することが可能である。

【0074】

相と相の面積率については、FE-SEM-EBS P法によって求めた。FE-SEMは日本電子株式会社製 JSM-7000F、解析には株式会社TSLソリューションズ製OIM-Ver. 5.1を使用し、解析倍率200倍と500倍の相マップ (Phaseマップ) から求めた。

【0075】

40

応力緩和率の測定は、次のように行なった。供試材の応力緩和試験には片持ち梁ねじ式治具を使用した。試験片は圧延方向に0度 (平行) をなす方向から採取し、試験片の形状は、板厚  $t \times$  幅  $10\text{ mm} \times$  長さ  $60\text{ mm}$  とした。製造工程A1、製造工程A31、製造工程B1、および製造工程C1については、圧延方向に90度 (垂直) をなす方向からも採取し、試験した。供試材への負荷応力は0.2%耐力の80%とし、120の雰囲気中に1000時間暴露した。応力緩和率は、

$$\text{応力緩和率} = (\text{開放後の変位} / \text{応力負荷時の変位}) \times 100 (\%)$$

として求めた。試料は、圧延方向に、0度 (平行)、90度 (垂直) をなす方向の2つの方向から採取し、試験した試料については、圧延方向に平行、垂直に採取した試験片で実施した結果の平均の応力緩和値を求め記載した。

50

応力緩和特性の評価としては、応力緩和率の数字が大きいほど悪く、一般に、応力緩和特性は、70%を超えると特に悪く、50%を超えると悪く、30%~50%で可、20%~30%が良、20%未満が優れるとされる。なお、良の20%~30%の中でも、数字が小さいほど応力緩和特性が優れる。

【0076】

析出物の平均粒径は次のようにして求めた。500,000倍及び150,000倍(検出限界はそれぞれ、1.0nm、3nm)のTEMによる透過電子像を画像解析ソフト「WinROOF」を用いて析出物のコントラストを楕円近似し、長軸と短軸の相乗平均値を視野内の中の全ての析出粒子に対して求め、その平均値を平均粒子径とした。なお、50万倍、15万倍の測定で、粒径の検出限界をそれぞれ1.0nm、3nmとし、それ未満のものは、ノイズとして扱い、平均粒径の算出には含めなかった。なお、平均粒径が、概ね8nmを境にしてそれ以下のものは、500,000倍で、それ以上のものは、150,000倍で測定した。透過型電子顕微鏡の場合、冷間加工材では転位密度が高いので析出物の情報を正確に把握することは難しい。また、析出物の大きさは、冷間加工によっては変化しないので、今回の観察は、仕上げ冷間圧延工程前の再結晶熱処理工程後の再結晶部分を観察した。測定位置は、圧延材の表面、裏面の両面から板厚の1/4の長さ入った2箇所とし、2箇所の測定値を平均した。

10

【0077】

試験の結果を下記に示す。

(1) 第1発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延したものは、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる(試験No. 1、16、23、38等参照)。

20

(2) 第2発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延したものは、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる(試験No. 45、60、75、78等参照)。

(3) 第3発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延したものは、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる(試験No. N66参照)。

30

(4) 第4発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延したものは、比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる(試験No. N68、N70参照)。

(5) 第1発明合金~第4発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延したものであり、引張強度をA(N/mm<sup>2</sup>)、伸びをB(%),導電率をC(%IACS)、密度をD(g/cm<sup>3</sup>)としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後に、A540、C21、であり、340 [A×{(100+B)/100}×C<sup>1/2</sup>×1/D]である銅合金板を得ることができた。これらの銅合金板は、比強度と伸びと導電率とのバランスに優れる(試験No. 1、16、23、38、45、60、75、78、N66、N68、N70等参照)。

40

(6) 第1発明合金~第4発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下である銅合金材料を冷間圧延し、回復熱処理したものは、ばね限界値、応力緩和特性と導電率に優れる(試験No. 7、22、29、44、51、66、83、N67、N69、N71等参照)。

(7) 第1発明合金~第4発明合金であって、平均結晶粒径が2.0~7.0 $\mu\text{m}$ であり、金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が0.9%以下である銅合金材料を

50

冷間圧延し、回復熱処理したものであり、引張強度を  $A$  ( $\text{N/mm}^2$ )、伸びを  $B$  (%)、導電率を  $C$  (% IACS)、密度を  $D$  ( $\text{g/cm}^3$ ) としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後に、 $A = 540$ 、 $C = 21$ 、であり、 $340 [A \times \{(100 + B) / 100\} \times C^{1/2} \times 1 / D]$  である銅合金板を得ることができた。これらの銅合金板は、比強度と伸びと導電率とのバランスに優れる(試験 No. 7、22、29、44、51、66、83、N67、N69、N71 等参照)。

(8) 熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が  $760 \sim 850$  であって最終圧延後に  $480$  から  $350$  までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が  $1$  / 秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が  $450 \sim 650$  の温度領域で  $0.5 \sim 10$  時間保持され、前記冷間圧延工程での冷間加工率が  $55\%$  以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{\text{max}}$  ( ) とし、該銅合金材料の最高到達温度より  $50$  低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_m$  (min) とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE$  (%) としたときに、 $480 < T_{\text{max}} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 \{ T_{\text{max}} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100) \} < 520$  である製造条件によって、上記(1)～(4)で述べた圧延材を得ることができる(試験 No. 1、16、23、38、45、60、75、78、N66、N68、N70 等参照)。

(7) 熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が  $760 \sim 850$  であって最終圧延後に  $480$  から  $350$  までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が  $1$  / 秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が  $450 \sim 650$  の温度領域で  $0.5 \sim 10$  時間保持され、前記冷間圧延工程での冷間加工率が  $55\%$  以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{\text{max}}$  ( ) とし、該銅合金材料の最高到達温度より  $50$  低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_m$  (min) とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE$  (%) としたときに、 $480 < T_{\text{max}} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 \{ T_{\text{max}} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100) \} < 520$  であり、前記回復熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{\text{max}2}$  ( ) とし、該銅合金材料の最高到達温度より  $50$  低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_{m2}$  (min) とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE2$  (%) としたときに、 $120 < T_{\text{max}2} < 550$ 、 $0.02 < t_{m2} < 6.0$ 、 $30 \{ T_{\text{max}2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2 / 100) \} < 250$  である製造条件によって、上記(1)～(4)で述べた圧延材を得ることができる(試験 No. 7、22、29、44、51、66、83、N67、N69、N71 等参照)。

#### 【0078】

発明合金を用いた場合において、下記のようなであった。

(1) Co を含有している第2発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Co の含有によって、結晶粒が微細化し、引張強度が高く、応力緩和特性が良くなっているが、伸びは低下する(試験 No. 1、16、23、38、45、60、75、78 等参照)。Co の含有量が  $0.04 \text{ mass\%}$  であると、析出物の粒径が小さいこと等により、結晶粒成長抑制作用が少し効きすぎて、平均結晶粒径が小さくなり、曲げ加工性が悪くなる(試験 No. N58 参照)。

10

20

30

40

50

Niを含有している第2発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Niの含有によって、結晶粒が微細化し、引張強度が高くなっている。応力緩和特性も大きく向上する。Feを含有している第3発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Feの含有によって、析出物の粒径が小さくなることにより、結晶粒がさらに微細化し、引張強度が高くなっているが、伸びは低下する。適切にFeの含有量を制御することにより、Coの代替ができています。

Co、Ni、Feを含有する合金の析出物の平均粒径が、4~50nm、更には、5~45nmであると強度、伸び、曲げ加工性、バランス指数fe、応力緩和性が良くなる。析出物の平均粒径が、4nm未満または、5nm未満になると、結晶粒成長抑制効果が働いて、平均結晶粒径が小さくなり、伸びが低くなり、曲げ加工性も悪くなる(工程A4)

50nm、または45nmを超えると結晶粒成長抑制効果は少なくなり、混粒状態になりやすく、場合によっては、曲げ加工性が悪くなる(工程A5)。熱処理指数Itが上限を超えると、析出物の粒径が大きくなる。下限を下回ると析出物の粒径は小さくなる。(2)仕上げ冷間圧延後の相と相の合計の面積率が高い程、引張強度は、同程度か、少し高くなるが、曲げ加工性が悪くなる。相と相の合計の面積率が0.9%を超えると特に曲げ加工性が悪くなり、小さくなるほど良くなる(試験No.10、12、15、N1、N2等参照)。相と相の合計の面積率が、0.6%以下、0.4%以下、0.2%以下、すなわち0%に近いほど、伸び、曲げ加工性がよく、バランスが取れ、また応力緩和特性もよくなる(試験No.60、61、65、67等参照)。相と相の面積率が0.9%を超えると、Niを添加しても応力緩和特性は余り良くならない(試験No.102、N72、N73参照)。

再結晶焼鈍工程において、Itが小さいと、相と相の合計の面積率は余り減少しない(試験No.3、18、62等参照)。また、Itが適正範囲であっても、相と相の合計の面積率は大きく減少しない(試験No.2、17、61等参照)。

本発明合金は、熱間圧延後の金属組織において、相と相の合計の面積率は、ほとんどが0.9%を超える。仕上げ冷間圧延後の相と相の合計の面積率は、熱間圧延後の相と相の合計の面積率が高いほど、高い。熱間圧延後の相と相の合計の面積率が、2%以上で高い場合、再結晶熱処理工程では、相と相を大きく減少させることができないので、焼鈍工程の熱処理条件を、480で4時間か、520で4時間か、または580で0.2分、560で0.4分で行うか、熱間圧延後、550、4時間の熱処理を行うとよい(試験No.68、72、74、N10等参照)。

Co、Niを含有する場合、Pと化合する析出物により、結晶粒成長抑制効果が働くので、最終の再結晶熱処理工程で、やや高めのItの条件で熱処理を行っても(工程A3)、平均結晶粒径は、3~5μmで、良好な曲げ加工性、応力緩和特性を示す。また、前工程で、熱間圧延後熱処理の実施、焼鈍工程で高めの温度で焼鈍すると、最終の平均結晶粒径は、3~4μmになるので、良好な曲げ加工性、バランス特性、応力緩和特性を示す。これらのようにCo、Niの添加は、特に、熱間圧延後の相と相の合計の面積率が高い場合に効果が大きい(試験No.64、72、74、N10等参照)。

(3)仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が細かいほど、引張強度は高くなるが、伸び、曲げ加工性、応力緩和特性が悪くなる(試験No.1~7、45~51等参照)。

(4)再結晶熱処理工程でItが低い場合、仕上げ冷間圧延の冷間加工率を下げると、加工硬化が少なくなると、伸び、曲げ加工性は改善されるが、結晶粒径が微細であることと、相と相の面積率が高いことにより、依然として曲げ加工性は悪い(試験No.4、19、26、41、48、63等参照)。

(5)結晶粒径が大きいと、曲げ加工性は良いが、引張強度が低く、比強度と伸びと導電率のバランスが悪い(試験No.6、21、28、43、50、65等参照)。

(6)結晶粒径は、第1組成指数f1が小さいと細かくなならない。結晶粒径、引張強度はZnとSnの単独の量よりも、第1組成指数f1との関係が強い(試験No.99、100等参照)。

(7)熱間圧延の最終圧延後に圧延材を450~650の温度領域で0.5~10時間

10

20

30

40

50

保持する熱処理を行うと、その熱処理後、及び仕上げ冷間圧延後の 相と 相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が向上する。しかし、その熱処理によって結晶粒径が大きくなるので、引張強度は少し低くなる（試験 No. 8、30、52、67 等参照）。

（8）焼鈍工程を高温短時間（580、0.2分）で行うと、相と 相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が良くなり、引張強度の低下も少ない（試験 No. 15、37、59、74 等参照）。

（9）焼鈍工程を高温短時間（480、0.2分）で行うと、時間が短いため、相と 相の面積率が少なくならないので、曲げ加工性が悪くなる（試験 No. 15、37、59、74、N27、N53 等参照）。

（10）焼鈍工程を長時間の焼鈍（480、4時間）で行うと、相と 相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が良くなり、引張強度の低下も少ない（試験 No. 1、16、23、38、45、60、N66、N68 等参照）。

（11）焼鈍工程を長時間の焼鈍（390、4時間）で行うと、温度が低いため、相と 相の面積率が少なくならないので、曲げ加工性が悪くなる（試験 No. N3、N5、N8、N12、N56 等参照）。

（12）焼鈍工程の最高到達温度が高い（570）と、Co、またはNiを含有しても焼鈍工程後の結晶粒径が大きくなり、仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が小さくならず、また、析出粒子が大きくなって、混粒状態になり、曲げ加工性が悪い（試験 No. 14、36、58、73 等参照）。

（13）第2冷間圧延工程の冷間加工率が設定条件範囲より小さいと、仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が混粒状態になる（試験 No. 12、34、56、71 等参照）。

（14）熱間圧延後の冷却速度が遅いと、熱間圧延後の 相と 相の面積率が低くなるが、仕上げ冷間圧延工程後の 相と 相の面積率があまり減少しない。熱間圧延後に 相と 相が一旦析出すると、消滅し難い（試験 No. 10、32、54、69 等参照）。

（15）量産設備を用いた製造工程Aと実験設備を用いた製造工程B（特にA1とB1）では、製造条件が同等なら、同等の特性が得られる（試験 No. 1、9、23、31、45、53、60、68 等参照）。

（16）仕上げ圧延後、回復熱処理を行うと、引張強さ、耐力、導電率は、向上するが、加工性が少し悪くなる。また、ばね限界値は、高くなり、応力緩和特性が良くなる。特に、Niを含有した合金がよくなる（試験 No. 7、N1、22、29、N6、51、N9、66、N10、N67、N69、N71 等参照）。Snめっきに相当する条件でも、同様の効果があると思われる。

応力緩和特性は、Niの含有と回復熱処理に実施により、2.8mass%以上の大量のZnを含有するCu-Zn-Sn-P合金の応力緩和特性を大幅に改善できるが、これらに加え、平均結晶粒径が、3~6 $\mu$ mであると更に応力緩和特性はよくなる。

（17）マトリックスの 相、 相と 相以外の相等の有無について、FE-SEM-EBSP法によって求めた。試験 No. 1、および試験 No. 16の各々3視野で、倍率500倍で調査した結果、 相以外の相は、認められず、非金属介在物と思われるものが、0.2%以下の面積率で認められた。したがって、 相、 相以外は、ほとんどが 相であると考えられる。

#### 【0079】

組成について、下記のようにあった。

（1）発明合金の組成範囲よりPが多いと、曲げ加工性が悪い（試験 No. 90 等参照）。また組成範囲よりCoが多いと、伸びが低く、曲げ加工性が悪い（試験 No. 94 等参照）。特に過剰のCoは結晶粒径を微細にする。また、発明合金の組成範囲よりSnが多いと、曲げ加工性が悪い（試験 No. 97 等参照）。

（2）発明合金の組成範囲よりPが少ないと、結晶粒は細かくなり難い。引張強さが低く、バランス指数も低い（試験 No. 91、92 等参照）。

（3）Zn量が、3.5mass%を超えると、指数f1、f2の関係式を満たしても、適切な金属組織が得られず、また平均結晶粒粒径もやや大きく、延性、曲げ加工性が悪くなり、

10

20

30

40

50

引張強さもやや低く、応力緩和特性も悪い（試験No. 95等参照）。

（4）Zn量が、28mass%未満であると、指数 $f_1$ 、 $f_2$ の関係式を満たしても、引張強さが低くバランス指数も低い。Niを含有しても応力緩和特性は、余り良くない。また、密度が8.55を超え、比強度が低く、バランス指数 $f_e$ が低い（試験No. 96、N84等参照）。

（5）Snが所定量より多いと、適正な金属組織が得られず、延性、曲げ加工性が低い。応力緩和特性も悪い。少ないと強度が低く、応力緩和特性も悪い（試験No. 97、N83等参照）。

（6）第1組成指数 $f_1$ が37より小さいと、結晶粒径が細くなり難く、固溶強化、加工硬化量も少ないので引張強度が低い（試験No. 99、100等参照）。

第1組成指数 $f_1$ が44より大きいと、仕上げ冷間圧延工程後の相と相の面積率が0.9%を超え、曲げ加工性が悪く、応力緩和特性もよくない。Niを添加しても応力緩和特性はあまり良くなる（試験No. 97、N72、N73等参照）。

$f_1$ が、37以上、37.5、更には38を超えるにしたがって、結晶粒径が小さくなり、強度が高くなる（試験No. 85、87等参照）。

一方、 $f_1$ が、44より小さく、43、更には42より小さくなるにしたがって、相と相の合計の面積率が、0.6%以下、更には、0.4%以下になり、曲げ加工性、応力緩和特性が良くなる（試験No. N31、N37、N64、N65、23、等参照）。

（7）第2組成指数 $f_2$ が37を超えると、仕上げ冷間圧延工程後の相と相の合計の面積率が0.9%を超え、曲げ加工性が悪い（試験No. 98、101、102等参照）。

第2組成指数 $f_2$ が32より小さいと、仕上げ冷間圧延工程後の相と相の面積率が、0%になるが、結晶粒径が細くなり難く、固溶強化、加工硬化量も少ないので引張強度が低い（試験No. 99、100等参照）。

$f_2$ が、37より小さく、36、更には35.5より小さくなるにしたがって、相と相の合計の面積率が、0.6%以下、更には、0.4%以下になり、曲げ加工性、応力緩和特性が良くなる（試験No. 1、16、38、85、N13、N19、N62、N63等参照）。

$f_2$ が、32以上、33以上になるにしたがって、結晶粒径が小さくなり、強度が高くなる（試験No. 84等参照）。

Ni/Pの比率が、15～85の範囲から外れると、Niを含有しても、応力緩和特性は、余り良くない（試験No. N74、N75、N76、N77等参照）。

Ni含有量が、0.5mass%未満であると、あまり応力緩和特性は良くなる（試験No. N78、N79等参照）。

（8）Feを、0.04mass%を超え、Co+Feが0.04mass%を超えて含有すると、析出物の粒子径が小さく、結晶粒径が小さくなりすぎる。逆にCrを含有すると析出物の粒径が大きくなり、強度が低くなる。これらから、析出物の性質が変わったためと思われる、曲げ加工性が悪くなる（試験No. N80、N81、N82等参照）。

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明の銅合金板は、比強度と伸びと導電率とのバランスと、曲げ加工性に優れる。このため、本発明の銅合金板は、コネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ等の構成材等として好適に適用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月14日(2013.3.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項4】

10

20

30

40

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、

前記銅合金材料の平均結晶粒径が  $2.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  であり、前記銅合金材料の金属組織中の相の面積率と相の面積率との合計が  $0\%$  以上、 $0.9\%$  以下であり、

前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{mass}\%$  の  $\text{Zn}$ 、 $0.15 \sim 0.75 \text{mass}\%$  の  $\text{Sn}$ 、 $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$  の  $\text{P}$ 、及び  $0.003 \text{mass}\% \sim 0.03 \text{mass}\%$  の  $\text{Fe}$  を含有し、かつ  $0.005 \sim 0.05 \text{mass}\%$  の  $\text{Co}$  及び  $0.5 \sim 1.5 \text{mass}\%$  の  $\text{Ni}$  のいずれか一方又は両方を含有し、残部が  $\text{Cu}$  及び不可避不純物からなり、

$\text{Zn}$  の含有量  $[\text{Zn}] \text{mass}\%$  と、 $\text{Sn}$  の含有量  $[\text{Sn}] \text{mass}\%$  とは、 $44 [\text{Zn}] + 20 \times [\text{Sn}] \geq 37$ 、かつ  $32 [\text{Zn}] + 9 \times ([\text{Sn}] - 0.25)^{1/2} \geq 37$  の関係を有するとともに、 $\text{Co}$  の含有量  $[\text{Co}] \text{mass}\%$  と、 $\text{Fe}$  の含有量  $[\text{Fe}] \text{mass}\%$  とは、 $[\text{Co}] + [\text{Fe}] \leq 0.04$  の関係を有することを特徴とする銅合金板。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の銅合金板の製造方法であって、  
熱間圧延工程と、第 1 冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第 2 冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、

前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が  $760 \sim 850$  であって最終圧延後に  $480$  から  $350$  までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が  $1$  / 秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が  $450 \sim 650$  の温度領域で  $0.5 \sim 10$  時間保持され、  
前記第 2 冷間圧延工程での冷間加工率が  $55\%$  以上であり、

前記焼鈍工程は、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{\text{max}} ( )$  とし、該銅合金材料の最高到達温度より  $50$  低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_{\text{m}} ( \text{min} )$  とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE ( \% )$  としたときに、 $420 \leq T_{\text{max}} \leq 720$ 、 $0.04 \leq t_{\text{m}} \leq 600$ 、 $380 \leq \{ T_{\text{max}} - 40 \times t_{\text{m}}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2} \} \leq 580$ 、または、 $420$  以上、 $560$  以下のバッチ焼鈍であり、

前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{\text{max}} ( )$  とし、該銅合金材料の最高到達温度より  $50$  低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_{\text{m}} ( \text{min} )$  とし、前記第 2 冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE ( \% )$  としたときに、 $480 \leq T_{\text{max}} \leq 690$ 、 $0.03 \leq t_{\text{m}} \leq 1.5$ 、 $360 \leq \{ T_{\text{max}} - 40 \times t_{\text{m}}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2} \} \leq 520$  であることを特徴とする銅合金板の製造方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 8】

請求項 6 に記載の銅合金板の製造方法であって、  
熱間圧延工程と、第 1 冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第 2 冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、

前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が  $760 \sim 850$  であって最終圧延後に  $480$

から350 までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1 /秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が450～650 の温度領域で0.5～10時間保持され、  
前記第2冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、

前記焼鈍工程は、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$  (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$  (%)としたときに、 $420 \leq T_{max} \leq 720$ 、 $0.04 \leq t_m \leq 600$ 、 $380 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ 、または、420 以上、560 以下のバッチ焼鈍であり、

前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$  (min)とし、前記第2冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$  (%)としたときに、 $480 \leq T_{max} \leq 690$ 、 $0.03 \leq t_m \leq 1.5$ 、 $360 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 520$ であり、

前記回復熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、

前記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max2}$  ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_{m2}$  (min)とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を $RE2$  (%)としたときに、 $120 \leq T_{max2} \leq 550$ 、 $0.02 \leq t_{m2} \leq 6.0$ 、 $30 \leq \{T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2}\} \leq 250$ であることを特徴とする銅合金板の製造方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

また、本発明は、銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程を含む製造工程によって製造された銅合金板であり、前記銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 7.0 \mu m$ であり、前記銅合金材料の金属組織中の 相の面積率と 相の面積率との合計が0%以上、0.9%以下であり、前記銅合金板は、 $28.0 \sim 35.0 \text{ mass\%}$ のZn、 $0.15 \sim 0.75 \text{ mass\%}$ のSn、 $0.005 \sim 0.05 \text{ mass\%}$ のP、及び $0.003 \text{ mass\%} \sim 0.03 \text{ mass\%}$ のFeを含有し、かつ $0.005 \sim 0.05 \text{ mass\%}$ のCo及び $0.5 \sim 1.5 \text{ mass\%}$ のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量 $[Zn] \text{ mass\%}$ と、Snの含有量 $[Sn] \text{ mass\%}$ とは、 $44 \leq [Zn] + 20 \times [Sn] \leq 37$ 、かつ、 $32 \leq [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \leq 37$  (ただし、Snの含有量が0.25%以下の場合、 $([Sn] - 0.25)^{1/2}$ は0とする。)の関係性を有するとともに、 $Co$ の含有量 $[Co] \text{ mass\%}$ と、 $Fe$ の含有量 $[Fe] \text{ mass\%}$ とは、 $[Co] + [Fe] \leq 0.04$ の関係性を有することを特徴とする銅合金板を提供する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0021】

本発明に係る上記の4種類の銅合金板の製造方法は、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が760～850であって最終圧延後に480から350までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1/秒以上であり、又は、最終圧延後に前記銅合金材料が450～650の温度領域で0.5～10時間保持される。そして、前記第1冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記焼鈍工程は、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$ (%)としたときに、 $420 < T_{max} < 720$ 、 $0.04 < t_m < 600$ 、 $380 < \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} < 580$ 、または、 $420$ 以上、 $560$ 以下のバッチ焼鈍であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とし、前記第2冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$ (%)としたときに、 $480 < T_{max} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 < \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} < 520$ である。

尚、銅合金板の板厚によっては、前記熱間圧延工程と前記第2冷間圧延工程との間に対となる冷間圧延工程と焼鈍工程とを1回又は複数回行ってよい。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0022】

回復熱処理を行なう本発明に係る上記の4種類の銅合金板の製造方法は、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が760～850であって最終の熱間圧延後に480から350までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1/秒以上であり、又は、熱間圧延後に前記銅合金材料が450～650の温度領域で0.5～10時間保持される。そして、前記第1冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記焼鈍工程は、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$ (%)としたときに、 $420 < T_{max} < 720$ 、 $0.04 < t_m < 600$ 、 $380 < \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} < 580$ 、または、 $420$ 以上、 $560$ 以下のバッチ焼鈍であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を $T_{max}$ ( )とし、該銅合金材料の最高到達温度より50低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を $t_m$ (min)とし、前記第2冷間圧延工程での冷間加工率を $RE$ (%)としたときに、 $480 < T_{max} < 690$ 、 $0.03 < t_m < 1.5$ 、 $360 < \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} < 520$ であり、前記回復熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前

記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を  $T_{max2}$  ( ) とし、該銅合金材料の最高到達温度より 50 低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を  $t_{m2}$  (min) とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を  $RE2$  (%) としたときに、 $120 \leq T_{max2} \leq 550$ 、 $0.02 \leq t_{m2} \leq 6.0$ 、 $30 \leq \{T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2}\} \leq 250$  である。

尚、銅合金板の板厚によっては、前記熱間圧延工程と前記第 2 冷間圧延工程との間に対となる冷間圧延工程と焼鈍工程とを 1 回又は複数回行ってよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

第 4 の実施形態に係る銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が  $2.0 \sim 7.0 \mu m$  である。銅合金材料の金属組織中の 相の面積率と 相の面積率との合計が 0% 以上、0.9% 以下であり、相の占める割合が 99% 以上である。そして、銅合金板は、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、0.005 ~ 0.05 mass% の P、0.003 mass% ~ 0.03 mass% の Fe を含有し、かつ 0.005 ~ 0.05 mass% の Co 及び 0.5 ~ 1.5 mass% の Ni のいずれか一方又は両方を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなる。Zn の含有量 [Zn] mass% と、Sn の含有量 [Sn] mass% とは、 $44 \leq [Zn] + 20 \times [Sn] \leq 37$ 、かつ  $32 \leq [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \leq 37$  (ただし、Sn の含有量が 0.25% 以下の場合、 $([Sn] - 0.25)^{1/2}$  は 0 とする。) の関係を有するとともに、Co の含有量 [Co] mass% と、Fe の含有量 [Fe] mass% とは、 $[Co] + [Fe] \leq 0.04$  の関係を有している。

この銅合金板は、仕上げ冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と、相及び相の面積率が所定の好ましい範囲内にあるので、銅合金板が比強度と伸びと導電率のバランスと、曲げ加工性に優れる。

また、0.005 ~ 0.05 mass% の Co と 0.5 ~ 1.5 mass% の Ni のいずれか一方又は両方と、0.003 mass% ~ 0.03 mass% の Fe を含有するので、結晶粒が微細化され引張強度が高くなる。また、応力緩和特性が改善される。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

次に、本実施形態に係る銅合金板の好ましい製造工程について説明する。

製造工程は、熱間圧延工程と、第 1 冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第 2 冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、上述した仕上げ冷間圧延工程とを順に含む。上記の第 2 冷間圧延工程が、請求項に記載されている冷間圧延工程に該当する。各工程について必要な製造条件の範囲を設定し、この範囲を設定条件範囲という。

熱間圧延に用いる鑄塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、及び 0.005 ~ 0.05 mass% の P を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなり、Zn の含有量 [Zn] mass% と、Sn の含有量 [Sn] mass% とが、 $44 \leq [Zn] + 20 \times [Sn] \leq 37$ 、かつ、 $32 \leq [Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)^{1/2} \leq 37$  の関係を有するように調整する。この組成の合金を第 1 発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鑄塊の組成は、銅合金板の組成が、28.0 ~ 35.0 mass% の Zn、0.15 ~ 0.75 mass% の Sn、及び 0.005 ~ 0.05 mass% の P を含有

し、かつ、 $0.005 \sim 0.05$  mass%のCo及び $0.5 \sim 1.5$  mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn] mass%と、Snの含有量[Sn] mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn] - 37}$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$ の関係の有するように調整する。この組成の合金を第2発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、 $28.0 \sim 35.0$  mass%のZn、 $0.15 \sim 0.75$  mass%のSn、 $0.005 \sim 0.05$  mass%のP、及び $0.003 \sim 0.03$  mass%のFeを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn] mass%と、Snの含有量[Sn] mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn] - 37}$ 、かつ $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$ の関係の有するように調整する。この組成の合金を第3発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、銅合金板の組成が、 $28.0 \sim 35.0$  mass%のZn、 $0.15 \sim 0.75$  mass%のSn、 $0.005 \sim 0.05$  mass%のP、及び $0.003 \sim 0.03$  mass%のFeを含有し、かつ $0.005 \sim 0.05$  mass%のCo及び $0.5 \sim 1.5$  mass%のNiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn] mass%と、Snの含有量[Sn] mass%とが、 $44 \sqrt{[Zn] + 20 \times [Sn] - 37}$ 、かつ、 $32 \sqrt{[Zn] + 9 \times ([Sn] - 0.25)}$ の関係を有するとともに、Coの含有量[Co] mass%とFeの含有量[Fe] mass%とが  $[Co] + [Fe] \leq 0.04$  の関係を有するように調整する。この組成の合金を第4発明合金と呼ぶ。

この第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金を合わせて発明合金と呼ぶ。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

【表 2】

工程 No.	熱間圧延工程 開始温度、 板厚	冷却工程 冷却速度	ミ ー リ ン グ 工 程 板厚	第1冷間圧延工程		焼鈍工程		第2冷間圧延工程		再結晶熱処理工程		仕上げ冷間圧延工程		回復熱処理工程	
				板厚 (mm)	Red (%)*1	熱処理条件	It	板厚 (mm)	Red (%)	熱処理条件	It	板厚 (mm)	Red (%)	熱処理条件	It
A1	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
A2	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	590°C×0.07min	414	0.3	20	
A3	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	660°C×0.08min	494	0.3	20	
A4	比較例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	535°C×0.07min	359	0.3	20	
A41	比較例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	535°C×0.07min	359	0.3	16.7	
A5	比較例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	695°C×0.08min	529	0.3	20	
A6	実施例	830°C、12mm	5°C/秒	11mm	1.5	86.4	480°C×4Hr	459	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	460°C×0.03min 184
B0*2	実施例	830°C、8mm	0.3°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B1	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B21	比較例	830°C、8mm	0.3°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B31	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.2	85	480°C×4Hr	458	0.375	68.8	625°C×0.07min	466	0.3	20	
B32	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	0.65	91.9	480°C×4Hr	463	0.375	42.3	625°C×0.07min	436	0.3	20	
B41	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	520°C×4Hr	496	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B42	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	570°C×4Hr	546	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B43	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	580°C×0.2min	469	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B44	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	560°C×0.4min	475	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	240°C×0.2min 106
B45	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×0.2min	369	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
B46	比較例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	390°C×4Hr	366	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	
C2	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	265°C×0.1min 94
G1	実施例	830°C、8mm	5°C/秒	酸洗	1.5	81.3	480°C×4Hr	456	0.375	75	625°C×0.07min	449	0.3	20	

\*1 酸洗による板厚の減少は無しとして、第1冷間圧延工程のRedを計算した。

\*2 工程B0は熱間圧延後に0.3°C/秒の冷却速度で350°C以下まで冷却した後、温度：550°Cで4時間保持の熱処理を行った。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0078

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0078】

発明合金を用いた場合において、下記のようにであった。

(1) Coを含有している第2発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Coの含有によって、結晶粒が微細化し、引張強度が高く、応力緩和特性が良くなっているが、伸びは低下する(試験No. 1、16、23、38、45、60、75、78等参照)。Coの含有量が0.04mass%であると、析出物の粒径が小さいこと等により、結晶粒成長抑制作用が少し効きすぎて、平均結晶粒径が小さくなり、曲げ加工性が悪くなる(試験No. N58参照)。

Niを含有している第2発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Niの含有によって、結晶粒が微細化し、引張強度が高くなっている。応力緩和特性も大きく向上する。Feを含有している第3発明合金の圧延板の方が、第1発明合金の圧延板よりも、Feの含有によって、析出物の粒径が小さくなることにより、結晶粒がさらに微細化し、引張強度が高くなっているが、伸びは低下する。適切にFeの含有量を制御することにより、Coの代替ができています。

Co、Ni、Feを含有する合金の析出物の平均粒径が、4~50nm、更には、5~45nmであると強度、伸び、曲げ加工性、バランス指数fe、応力緩和性が良くなる。析出物の平均粒径が、4nm未満または、5nm未満になると、結晶粒成長抑制効果が効いて、平均結晶粒径が小さくなり、伸びが低くなり、曲げ加工性も悪くなる(工程A4)。50nm、または45nmを超えると結晶粒成長抑制効果は少なくなり、混粒状態になりやすく、場合によっては、曲げ加工性が悪くなる(工程A5)。熱処理指数Itが上限を超えると、析出物の粒径が大きくなる。下限を下回ると析出物の粒径は小さくなる。

(2) 仕上げ冷間圧延後の 相と 相の合計の面積率が高い程、引張強度は、同程度か、少し高くなるが、曲げ加工性が悪くなる。 相と 相の合計の面積率が0.9%を超えると特に曲げ加工性が悪くなり、小さくなるほど良くなる(試験No. 10、12、15、N1、N2等参照)。 相と 相の合計の面積率が、0.6%以下、0.4%以下、0.2%以下、すなわち0%に近いほど、伸び、曲げ加工性がよく、バランスが取れ、また応力緩和特性もよくなる(試験No. 60、61、65、67等参照)。 相と 相の面積率が0.9%を超えると、Niを添加しても応力緩和特性は余り良くない(試験No. 102、N72、N73参照)。

再結晶焼鈍工程において、Itが小さいと、 相と 相の合計の面積率は余り減少しない(試験No. 3、18、62等参照)。また、Itが適正範囲であっても、 相と 相の合計の面積率は大きく減少しない(試験No. 2、17、61等参照)。

本発明合金は、熱間圧延後の金属組織において、 相と 相の合計の面積率は、ほとんどが0.9%を超える。仕上げ冷間圧延後の 相と 相の合計の面積率は、熱間圧延後の 相と 相の合計の面積率が高いほど、高い。熱間圧延後の 相と 相の合計の面積率が、2%以上で高い場合、再結晶熱処理工程では、 相と 相を大きく減少させることができないので、焼鈍工程の熱処理条件を、480 で4時間か、520 で4時間か、または580 で0.2分、560 で0.4分で行うか、熱間圧延後、550 、4時間の熱処理を行うとよい(試験No. 68、72、74、N10等参照)。

Co、Niを含有する場合、Pと化合する析出物により、結晶粒成長抑制効果が働くので、最終の再結晶熱処理工程で、やや高めのItの条件で熱処理を行っても(工程A3)、平均結晶粒径は、3~5μmで、良好な曲げ加工性、応力緩和特性を示す。また、前工程で、熱間圧延後熱処理の実施、焼鈍工程で高めの温度で焼鈍すると、最終の平均結晶粒径は、3~4μmになるので、良好な曲げ加工性、バランス特性、応力緩和特性を示す。これらのようにCo、Niの添加は、特に、熱間圧延後の 相と 相の合計の面積率が高い場合に効果が大きい(試験No. 64、72、74、N10等参照)。

(3) 仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が細かいほど、引張強度は高くなるが、伸び、曲げ加

工性、応力緩和特性が悪くなる（試験No. 1～7、45～51等参照）。

（4）再結晶熱処理工程で $I t$ が低い場合、仕上げ冷間圧延の冷間加工率を下げると、加工硬化が少なくなると、伸び、曲げ加工性は改善されるが、結晶粒径が微細であることと、相と相の面積率が高いことにより、依然として曲げ加工性は悪い（試験No. 4、19、26、41、48、63等参照）。

（5）結晶粒径が大きいと、曲げ加工性は良いが、引張強度が低く、比強度と伸びと導電率のバランスが悪い（試験No. 6、21、28、43、50、65等参照）。

（6）結晶粒径は、第1組成指数 $f_1$ が小さいと細かくなならない。結晶粒径、引張強度は $Zn$ と $Sn$ の単独の量よりも、第1組成指数 $f_1$ との関係が強い（試験No. 99、100等参照）。

（7）熱間圧延の最終圧延後に圧延材を450～650の温度領域で0.5～10時間保持する熱処理を行うと、その熱処理後、及び仕上げ冷間圧延後の相と相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が向上する。しかし、その熱処理によって結晶粒径が大きくなるので、引張強度は少し低くなる（試験No. 8、30、52、67等参照）。

（8）焼鈍工程を高温短時間（580、0.2分）で行うと、相と相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が良くなり、引張強度の低下も少ない（試験No. 15、37、59、74等参照）。

（9）焼鈍工程を高温短時間（480、0.2分）で行うと、時間が短いため、相と相の面積率が少なくならないので、曲げ加工性が悪くなる。

（10）焼鈍工程を長時間の焼鈍（480、4時間）で行うと、相と相の面積率が少なくなり、曲げ加工性が良くなり、引張強度の低下も少ない（試験No. 1、16、23、38、45、60、N66、N68等参照）。

（11）焼鈍工程を長時間の焼鈍（390、4時間）で行うと、温度が低いため、相と相の面積率が少なくならないので、曲げ加工性が悪くなる（試験No. N3、N5、N8、N12、N56等参照）。

（12）焼鈍工程の最高到達温度が高い（570）と、 $Co$ 、または $Ni$ を含有しても焼鈍工程後の結晶粒径が大きくなり、仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が小さくならず、また、析出粒子が大きくなって、混粒状態になり、曲げ加工性が悪い（試験No. 14、36、58、73等参照）。

（13）第2冷間圧延工程の冷間加工率が設定条件範囲より小さいと、仕上げ冷間圧延後の結晶粒径が混粒状態になる（試験No. 12、34、56、71等参照）。

（14）熱間圧延後の冷却速度が遅いと、熱間圧延後の相と相の面積率が低くなるが、仕上げ冷間圧延工程後の相と相の面積率があまり減少しない。熱間圧延後に相と相が一旦析出すると、消滅し難い（試験No. 10、32、54、69等参照）。

（15）量産設備を用いた製造工程Aと実験設備を用いた製造工程B（特にA1とB1）では、製造条件が同等なら、同等の特性が得られる（試験No. 1、9、23、31、45、53、60、68等参照）。

（16）仕上げ圧延後、回復熱処理を行うと、引張強さ、耐力、導電率は、向上するが、加工性が少し悪くなる。また、ばね限界値は、高くなり、応力緩和特性が良くなる。特に、 $Ni$ を含有した合金がよくなる（試験No. 7、N1、22、29、N6、51、N9、66、N10、N67、N69、N71等参照）。 $Sn$ めっきに相当する条件でも、同様の効果があると思われる。

応力緩和特性は、 $Ni$ の含有と回復熱処理に実施により、28mass%以上の大量の $Zn$ を含有する $Cu-Zn-Sn-P$ 合金の応力緩和特性を大幅に改善できるが、これらに加え、平均結晶粒径が、3～6 $\mu m$ であると更に応力緩和特性はよくなる。

（17）マトリックスの相、相と相以外の相等の有無について、FE-SEM-EBSP法によって求めた。試験No. 1、および試験No. 16の各々3視野で、倍率500倍で調査した結果、相以外の相は、認められず、非金属介在物と思われるものが、0.2%以下の面積率で認められた。したがって、相、相以外は、ほとんどが相であると考えられる。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2012/073896
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C22C9/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C9/04, C22F1/08, C22F1/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/022805 A1 (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims; description, page 2, line 14 to page 3, line 3; page 8, line 6 to page 17, line 19 & US 2004/0234412 A1 & EP 1538229 A1 & EP 2230323 A1 & AU 2003236001 A1 & CN 1516748 A & TW 593703 B	1-8
A	JP 2004-285449 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims; paragraphs [0026] to [0031] (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 December, 2012 (07.12.12)		Date of mailing of the international search report 18 December, 2012 (18.12.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073896

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-211317 A (Sambo Copper Alloy Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; paragraphs [0034], [0052] to [0068] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-62610 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; paragraphs [0036], [0044] to [0054] (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 7 3 8 9 6													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C9/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C9/04, C22F1/08, C22F1/00															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2012年														
日本国実用新案登録公報	1996-2012年														
日本国登録実用新案公報	1994-2012年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	WO 2004/022805 A1 (三宝伸銅工業株式会社) 2004.03.18, 請求の範囲, 明細書第2頁第14行-第3頁第3行, 第8頁第6行-第 17頁第19行 & US 2004/0234412 A1 & EP 1538229 A1 & EP 2230323 A1 & AU 2003236001 A1 & CN 1516748 A & TW 593703 B	1-8													
A	JP 2004-285449 A (同和鉱業株式会社) 2004.10.14, 【特許請求の範囲】、【0026】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1-8													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 07.12.2012		国際調査報告の発送日 18.12.2012													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田口 裕健	4 K 4663												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/073896
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-211317 A (三宝伸銅工業株式会社) 2007. 08. 23, 【特許請求の範囲】 , 【0034】 , 【0052】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-62610 A (DOWAメタルテック株式会社) 2009. 03. 26, 【特許請求の範囲】 , 【0036】 , 【0044】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-8

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F 1/00	6 6 1 A
	C 2 2 F 1/00	6 0 4
	C 2 2 F 1/00	6 0 1
	C 2 2 F 1/00	6 5 0 Z
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 5 Z
	C 2 2 F 1/00	6 8 6 Z
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 2 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 2 A
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F 1/00	6 1 3
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 F
	C 2 2 F 1/00	6 8 4 A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 大石 恵一郎  
大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社 三宝製作所内

(72) 発明者 外薮 孝  
大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社 三宝製作所内

(72) 発明者 高崎 教男  
大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社 三宝製作所内

(72) 発明者 中里 洋介  
大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社 三宝製作所内

F ターム(参考) 5G301 AA08 AA20 AA23 AB01 AB20 AD03 AD04 AD10  
5G307 CA03

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。