

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-39959

(P2017-39959A)

(43) 公開日 平成29年2月23日(2017.2.23)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)	
C 2 2 C	9/00	(2006.01)	C 2 2 C	9/00		5 G 3 0 1	
C 2 2 F	1/08	(2006.01)	C 2 2 F	1/08	B	5 G 3 0 7	
H O 1 B	1/02	(2006.01)	C 2 2 F	1/08	Q		
H O 1 B	5/02	(2006.01)	H O 1 B	1/02	A		
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	5/02	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-160722 (P2015-160722)
 (22) 出願日 平成27年8月17日 (2015.8.17)

(71) 出願人 506365131
 DOWAメタルテック株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100129470
 弁理士 小松 高
 (72) 発明者 須田 久
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 DOWAメタルテック株式会社内
 Fターム(参考) 5G301 AA03 AA07 AA08 AA09 AA12
 AA13 AA14 AA19 AA20 AA21
 AA23 AA24
 5G307 CA07 CB02

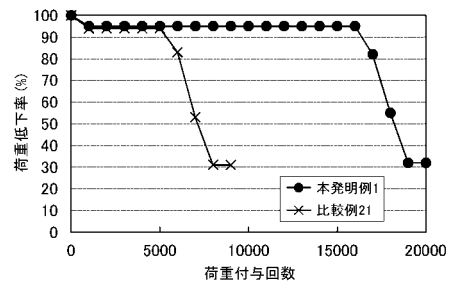
(54) 【発明の名称】 Cu-Ti系銅合金板材およびその製造方法並びに通電部品

(57) 【要約】

【課題】 Cu-Ti系銅合金板材において、幅の狭い試験片で評価される180°曲げ加工性、および実装部品に近い形状の試験片で把握される厳しい評価基準での耐久性を向上させる。

【解決手段】 Ti: 2.0~4.0質量%を含有するCu-Ti系銅合金の板材であって、板面に平行な観察面において、平均結晶粒径が3.0~25.0μm、粒界反応相の最大幅が1.5μm以下であり、かつ結晶粒界の1つの交点からその隣の交点までの粒界部分を1つの「粒界セグメント」と定義するとき、方位差が35~55°である結晶の粒界セグメントのうち幅0.5μmを超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合が60%以下である金属組織を有する銅合金板材。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、Ti : 2.0 ~ 4.0 %、Ni : 0 ~ 1.5 %、Co : 0 ~ 1.0 %、Fe : 0 ~ 0.5 %、Sn : 0 ~ 1.2 %、Zn : 0 ~ 2.0 %、Mg : 0 ~ 1.0 %、Zr : 0 ~ 1.0 %、Al : 0 ~ 1.0 %、Si : 0 ~ 1.0 %、P : 0 ~ 0.1 %、B : 0 ~ 0.05 %、Cr : 0 ~ 1.0 %、Mn : 0 ~ 1.0 %、V : 0 ~ 1.0 %であり、前記元素のうちSn、Zn、Mg、Zr、Al、Si、P、B、Cr、MnおよびVの合計含有量が3.0 %以下であり、残部Cuおよび不可避的不純物からなる組成を有する銅合金板材であって、板面に平行な観察面において、平均結晶粒径が3.0 ~ 25.0 μm、粒界反応相の最大幅が1.5 μm以下であり、かつ結晶粒界の1つの交点からその隣の交点までの粒界部分を1つの「粒界セグメント」と定義するとき、方位差が35 ~ 55°である結晶の粒界セグメントのうち幅0.5 μmを超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合が60 %以下である金属組織を有し、圧延方向の0.2 %耐力が800 MPa以上、導電率が11.0 % IACS以上である銅合金板材。

10

【請求項 2】

長手方向が圧延方向(LD)および圧延直角方向(TD)である1mm幅の曲げ試験片をそれぞれ採取してJIS Z 2248 : 2014の巻付け法に従い180°曲げ試験を行ったとき、割れが発生しない最小曲げ半径MBRと板厚tとの比MBR/tの値がLD、TDとも1.0以下となる曲げ加工性を有する請求項1に記載の銅合金板材。

20

【請求項 3】

質量%で、Ti : 2.0 ~ 4.0 %、Ni : 0 ~ 1.5 %、Co : 0 ~ 1.0 %、Fe : 0 ~ 0.5 %、Sn : 0 ~ 1.2 %、Zn : 0 ~ 2.0 %、Mg : 0 ~ 1.0 %、Zr : 0 ~ 1.0 %、Al : 0 ~ 1.0 %、Si : 0 ~ 1.0 %、P : 0 ~ 0.1 %、B : 0 ~ 0.05 %、Cr : 0 ~ 1.0 %、Mn : 0 ~ 1.0 %、V : 0 ~ 1.0 %であり、前記元素のうちSn、Zn、Mg、Zr、Al、Si、P、B、Cr、MnおよびVの合計含有量が3.0 %以下であり、残部Cuおよび不可避的不純物からなる組成の銅合金板材を、熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、時効処理の工程を上記の順に有する工程にて製造するに際し、

熱間圧延工程において、加熱温度を960 以下とし、920 以上で行う圧延パスで水分含有量97.0 質量%以上の潤滑液を使用し、920 以上での合計圧延率を60 %以上とし、熱間圧延最終パス温度を下記(1)式のTs ()以上とし、その最終パス後にTs - 100 で表される温度以上の高温から水冷を開始し、

30

溶体化処理工程において、加熱保持温度を750 ~ 900 の範囲とし、

時効処理工程において、最高到達材料温度T_{MAX} ()を400 ~ 700 の範囲内とし、400 以上T_{MAX}以下の温度域での保持時間t_A (min)と下記(2)式で定義されるX値の関係が下記(3)式を満たす条件で時効処理を施す、銅合金板材の製造方法。

$$T_s = 151.5 \times \ln [Ti] + 620.5 \quad \dots (1)$$

ここで、lnは自然対数、[Ti]は質量%で表される当該合金のTi含有量である。

$$X = \exp((694 - T_{MAX}) / 28) \quad \dots (2)$$

$$0.20 \leq t_A / X \leq 1.0 \quad \dots (3)$$

40

【請求項 4】

前記熱間圧延工程において、920 以上での合計圧延率を60 %以上95 %以下とする、請求項3に記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項 5】

前記熱間圧延工程において、最も圧下率の大きい熱間圧延パスでの圧下率(最大圧下率)を15 %以上とする、請求項3または4に記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項 6】

前記時効処理工程において、最高到達材料温度T_{MAX} ()を420 ~ 500 の範囲内とする、請求項3 ~ 5のいずれか1項に記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項 7】

50

請求項 1 または 2 に記載の銅合金板材を材料に用いた通電部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コネクタ、リレー、スイッチなどの通電部品に適した耐疲労特性に優れる Cu - Ti 系銅合金板材であって、特に従来 Cu - Ti 系銅合金板材の耐疲労特性レベルでは $10^3 \sim 10^4$ 回で疲労限に達してしまうような厳しい条件下での耐疲労特性を改善し、かつ電子部品の小型化にも対応可能な優れた 180° 曲げ加工性を有する板材、およびその製造方法に関する。また、その銅合金板材を材料に用いた通電部品に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電気・電子部品を構成する通電部品に使用される材料には、「強度」、「曲げ加工性」、「耐力緩和特性」に優れることが要求される。また、特にコネクタ、リレー、スイッチなどの可動部を有する通電部品には繰り返しの応力負荷に耐え得る「耐疲労特性」も重要となる。

【0003】

Cu - Ti 系銅合金は、銅合金中で Cu - Be 系銅合金に次ぐ高強度を有し、Cu - Be 系銅合金を凌ぐ耐力緩和性を有する。また、コストと環境負荷の点で Cu - Be 系銅合金より有利である。このため Cu - Ti 系銅合金（例えば C1990；Cu - 3.2 質量% Ti 合金）は、一部の Cu - Be 系銅合金の代替材としてコネクタ材などに使用されている。

20

【0004】

Cu - Ti 系銅合金では、Ti の変調構造（スピノーダル構造）を利用して強度を向上させることができる反面、板材の製造過程で粗大な粒状析出物が生成しやすく、また結晶粒界から粒界反応相が生成しやすいという問題がある。図 1 に、従来一般的な Cu - Ti 系銅合金板材の圧延方向に垂直な断面の金属組織写真（SEM 写真）を例示する。記号 A で示すような粒状析出物と、記号 B で示すような層状の粒界反応相が多く見られる。これらの第二相のうち特に粒界反応相は、疲労特性や曲げ加工性に大きな影響を及ぼす。

【0005】

これまで Cu - Ti 系銅合金の特性を改善するために、上記粒状析出物や粒界反応相などの第二相の生成状態を制御する研究が行われている。例えば、特許文献 1 には、直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の介在物が $2 \sim 41$ 個 / $1000 \mu\text{m}^2$ ($2 \times 10^3 \sim 41 \times 10^3$ 個 / mm^2) である Cu - Ti 系銅合金が示されている。特許文献 2 には、直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の第二相粒子の面積率が $0 \sim 0.16\%$ である Cu - Ti 系銅合金が示されている。特許文献 3 には、粒内に存在する Cu - Ti 系化合物の面積率が、粒界に存在する Cu - Ti 系化合物の面積率よりも大きい Cu - Ti 系銅合金が示されている。特許文献 4 には、直径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の第二相粒子が $0.04 \sim 0.11$ 個 / μm^2 ($4 \times 10^4 \sim 11 \times 10^4$ 個 / mm^2) である Cu - Ti 系銅合金が示されている。特許文献 5 には、板厚方向に垂直な断面において、粒界反応型析出物の最大幅が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、直径 100nm 以上の粒状析出物の密度が 10^5 個 / mm^2 以下である Cu - Ti 系銅合金板材が示されている。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2005 - 187885 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 202218 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 195881 号公報

【特許文献 4】特開 2012 - 97308 号公報

【特許文献 5】特開 2014 - 185370 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

コネクタなどのばね材に用いられる銅合金板材は180°U字曲げを施して使用されることが多い。特に民生用電子機器では抜き挿しの動作が繰り返される場合の耐久性向上ニーズが高まっており、180°U字曲げを施した実装部品に近い形状の試験片による耐疲労特性の評価が望まれている。しかし、これまで銅合金板材の耐疲労特性の評価は、ブリー試験やナイフエッジ式試験など、平板状試料による評価が主流であり、上記のような実装形状を反映した耐久性は十分に把握されていないのが現状である。また今後は、部品の一層の小型化に対応できるよう、曲げ加工性の更なる改善も望まれる。

【 0 0 0 8 】

発明者らの検討によれば、180°U字曲げ部を有する実装部品に近い形状の試験片において、従来のCu-Ti系銅合金板材の耐久性レベルでは10³回から10⁴回程度で疲労限を迎えるような負荷を付与する厳しい条件での評価手法が、上記耐久性向上ニーズに応えるために有効であることがわかった。また、曲げ加工性についても細かい幅の小型部品に加工したときの曲げ加工性をより適切に評価できる180°曲げ試験方法を実施することが必要であると考えられた。特許文献1~5をはじめとする従来の第二相制御技術では、上記耐久性向上ニーズおよび曲げ加工性向上ニーズに十分に応えることはできない。本発明は、Cu-Ti系銅合金において、上述のような実装部品に近い形状の試験片で把握される厳しい評価基準での耐久性を改善し、かつ部品の小型化に対応し得る曲げ加工性を改善することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

発明者らの詳細な研究によれば、上述のような厳しい耐久性および曲げ加工性を同時に付与するためには、生成する粒界反応相の最大幅を制限すること、および特定の方位差を有する結晶の粒界に析出する粒界反応相の生成量を制限することが極めて有効であることがわかった。また、それを実現するための製造方法として、以下の手法が極めて有効であることを見出した。

(i) 熱間圧延において920 以上の高温域で60%以上の圧下率を稼ぐとともに、その高温域で材料とロールの摩擦を高めて材料全体に大きなせん断力を加えることにより、鑄造組織中の偏析相の破壊・分断を促進させ、かつ、できるだけ高温状態から水冷する。

(ii) 時効処理の最高材料到達温度を400~700 の範囲とし、時効処理時間を、時効処理温度に応じて厳密にコントロールする。

本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明では、質量%で、Ti:2.0~4.0%、Ni:0~1.5%、Co:0~1.0%、Fe:0~0.5%、Sn:0~1.2%、Zn:0~2.0%、Mg:0~1.0%、Zr:0~1.0%、Al:0~1.0%、Si:0~1.0%、P:0~0.1%、B:0~0.05%、Cr:0~1.0%、Mn:0~1.0%、V:0~1.0%であり、前記元素のうちSn、Zn、Mg、Zr、Al、Si、P、B、Cr、MnおよびVの合計含有量が3.0%以下であり、残部Cuおよび不可避的不純物からなる組成を有する銅合金板材であって、板面に平行な観察面において、平均結晶粒径が3.0~25.0μm、粒界反応相の最大幅が1.5μm以下であり、かつ結晶粒界の1つの交点からその隣の交点までの粒界部分を1つの「粒界セグメント」と定義するとき、方位差が35~55°である結晶の粒界セグメントのうち幅0.5μmを超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合が60%以下である金属組織を有し、圧延方向の0.2%耐力が800MPa以上、導電率が11.0%IACS以上である銅合金板材が提供される。板厚は例えば0.03~1.0mmとすることができ、特に0.05~0.3mmの薄板材は通電部品の小型化に有用である。

【 0 0 1 1 】

上記銅合金板材は優れた180°曲げ性を有する。具体的には、長手方向が圧延方向(

L D) および圧延直角方向 (T D) である 1 m m 幅の曲げ試験片をそれぞれ採取して J I S Z 2 2 4 8 : 2 0 1 4 の巻付け法に従い 1 8 0 ° 曲げ試験を行ったとき、割れが発生しない最小曲げ半径 M B R と板厚 t との比 M B R / t の値が L D 、 T D とともに 1 . 0 以下となる曲げ加工性を有するものが好適な対象となる。

【 0 0 1 2 】

隣接する結晶粒の方位差は、後方散乱電子回折像 (Electron Backscatter diffraction Pattern : EBSP) に基づく結晶粒方位分布マップ (O I M 像) の測定 (以下、 E B S P 法という。) によって求めることができる。具体的には、板面 (圧延面) に平行な観察面について、電界放出形走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : F E S E M) により E B S P 法で結晶粒方位分布マップを測定し、結晶方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶粒の境界線を S E M 像の上に重ねて表示させることにより、当該 S E M 視野中の個々の粒界セグメントがそれぞれ「方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶の粒界セグメント」に該当するかどうかを判別することができる。

粒界反応相は、 C u 母相の結晶粒界から結晶粒内に向かって、 C u 相と互いに層を形成しながら層状に成長する C u - T i 系金属間化合物の析出相であり、 β - C u₄Ti 相を主体とするものであると考えられる。この粒界反応相は結晶粒界に沿って存在し、かつ C u 相と交互に層状構造を形成しているため、金属組織観察において他のタイプの第二相と識別することができる。

粒界反応相の最大幅、および方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶の粒界セグメントのうち幅 0 . 5 μ m を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合は、以下のよう

【 0 0 1 3 】

〔粒界反応相の最大幅の特定方法〕

板面に平行な観察面の S E M 観察において 2 0 0 μ m × 2 0 0 μ m (4 0 0 0 0 μ m²) の矩形領域が設定できる観察視野を無作為に 1 2 視野選択する。各観察視野において、矩形領域内 (境界を含む) に観察される全ての粒界反応相について、結晶粒界に対して直角方向の長さを測定し、全 1 2 視野での上記測定値の最大値を、粒界反応相の最大幅 (μ m) とする。

【 0 0 1 4 】

〔方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶の粒界セグメントのうち幅 0 . 5 μ m を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合の特定方法〕

板面に平行な観察面の S E M 観察において 2 0 0 μ m × 2 0 0 μ m (4 0 0 0 0 μ m²) の矩形領域が設定できる観察視野を無作為に 1 2 視野選択する。1つの観察視野において、矩形領域内 (境界を含む) に全部または一部が存在する粒界セグメントのうち、方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶の粒界セグメントを E B S P 法により抽出し、それらを「 3 5 ~ 5 5 ° 粒界セグメント」と呼び、その数を n_0 (個) とする。 3 5 ~ 5 5 ° 粒界セグメントのうち、結晶粒界に対して直角方向の長さが 0 . 5 μ m を超えるサイズの粒界反応相を矩形領域内 (境界を含む) に有している粒界セグメントの数 n_1 (個) をカウントする。この作業を上記 1 2 視野について行い、全 1 2 視野における前記 n_0 の総和を N_0 (個) 、前記 n_1 の総和を N_1 (個) とするとき、 $N_1 / N_0 \times 100$ で表される値を「方位差が 3 5 ~ 5 5 ° である結晶の粒界セグメントのうち幅 0 . 5 μ m を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合 (%) 」とする。

【 0 0 1 5 】

上記銅合金板材の製造方法として、上記化学組成の銅合金板材を、熱間圧延、冷間圧延、溶体化処理、時効処理の工程を上記の順に有する工程にて製造するに際し、

熱間圧延工程において、加熱温度を 9 6 0 ° C 以下とし、 9 2 0 ° C 以上で行う圧延パスで水分含有量 9 7 . 0 質量 % 以上の潤滑液を使用し、 9 2 0 ° C 以上での合計圧延率を 6 0 % 以上とし、熱間圧延最終パス温度を下記 (1) 式の T_s (° C) 以上とし、その最終パス後に $T_s - 100$ ° C で表される温度以上の高温から水冷を開始し、

溶体化処理工程において、加熱保持温度を 7 5 0 ~ 9 0 0 ° C の範囲とし、

時効処理工程において、最高到達材料温度 T_{MAX} () を $400 \sim 700$ の範囲内とし、 400 以上 T_{MAX} 以下の温度域での保持時間 t_A (min) と下記 (2) 式で定義される X 値の関係が下記 (3) 式を満たす条件で時効処理を施す、銅合金板材の製造方法が提供される。

$$T_s = 151.5 \times \ln [T_i] + 620.5 \quad \dots (1)$$

ここで、 \ln は自然対数、 $[T_i]$ は質量%で表される当該合金の T_i 含有量である。

$$X = \exp((694 - T_{MAX}) / 28) \quad \dots (2)$$

$$0.20 \leq t_A / X \leq 1.0 \quad \dots (3)$$

【0016】

また本発明では、上記銅合金板材を材料に用いた通電部品が提供される。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、Cu-Ti系銅合金板材において、 180° U字曲げ部を有する試料を用いた厳しい評価手法で判定される耐久性を向上させることができた。また、幅1mmの試験片で評価される厳しい 180° 曲げ試験にて $R/t = 1$ の 180° 曲げがLD、TDいずれの方向においても可能であるという、優れた曲げ加工性を付与することができた。従って本発明は、特にコネクタ、スイッチ、リレー等の可動部分を有する通電部品の耐久性向上および小型化に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

20

【図1】一般的なCu-Ti系銅合金板材の金属組織を例示したSEM写真。

【図2】耐久性を評価するための試験片の形状を例示した図。

【図3】荷重付与回数と荷重低下率の関係を例示したグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0019】

《合金組成》

本発明ではCu-Tiの2元系基本成分に、必要に応じてNi、Co、Feや、その他の合金元素を配合したCu-Ti系銅合金を採用する。以下、合金組成に関する「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

【0020】

30

Tiは、強度上昇および耐力緩和性向上に寄与する元素であり、ここではTi含有量2.0%以上の合金を対象とする。2.5%以上であることがより好ましい。過剰なTi含有は、熱間加工性や冷間加工性を低下させる要因となる他、溶体化処理の適正温度域を狭める要因ともなるので、Ti含有量は4.0%以下とする。3.5%以下に管理してもよい。

【0021】

Ni、Co、Feは、Tiとの金属間化合物を形成して強度の向上に寄与するので、必要に応じてこれらの1種以上を添加することができる。特に、Cu-Ti系銅合金の溶体化処理においては、これらの元素の金属間化合物が結晶粒の粗大化を抑制するので、より高温域での溶体化処理が可能になり、Tiを十分に固溶させる上で有利となる。これら1種以上を添加する場合の含有量は、Ni:0.05%以上、Co:0.05%以上、Fe:0.05%以上とすることがより効果的であり、Ni:0.1%以上、Co:0.1%以上、Fe:0.1%以上とすることが更に効果的である。ただし、Fe、Co、Niを過剰に含有させると、粗大な粒状析出物が形成しやすくなり、耐久性の低下を招く。したがってNi、Co、Feの1種以上を添加する場合は、Ni:1.5%以下、Co:1.0%以下、Fe:0.5%以下の範囲とする。Ni:0.25%以下、Co:0.25%以下、Fe:0.25%以下の範囲に管理してもよい。

40

【0022】

Snは、固溶強化作用と耐力緩和性の向上作用を有するので、必要に応じて積極的に添加してもよい。0.1%以上のSn含有量を確保することが効果的である。ただし、過

50

剰のSn含有は鑄造性と導電率の低下を招くので、Snを含有させる場合は1.2%以下とする。0.5%以下あるいは0.25%以下の範囲に管理してもよい。

【0023】

Znは、はんだ付け性および強度を向上させる作用を有する他、鑄造性を改善させる作用もあるので、必要に応じて積極的に添加してもよい。0.1%以上のZn含有量を確保することが効果的であり、0.3以上とすることが一層効果的である。ただし、過剰のZn含有は導電性や耐応力腐食割れ性の低下要因となりやすいので、Zn含有量は2.0%以下とし、1.0%以下あるいは0.5%以下の範囲に管理してもよい。

【0024】

Mgは、耐応力緩和性の向上作用と脱S作用を有するので、必要に応じて積極的に添加してもよい。0.01%以上のMg含有量を確保することが効果的であり、0.05%以上とすることがより効果的である。ただし、Mgは酸化されやすい元素であり、過剰添加は鑄造性が損なう要因となるので、Mgを含有させる場合は1.0%以下の含有量とし、0.5%以下の範囲で調整することが一層好ましい。通常、0.1%以下とすればよい。

10

【0025】

その他の元素として、Zr：1.0%以下、Al：1.0%以下、Si：1.0%以下、P：0.1%以下、B：0.05%以下、Cr：1.0%以下、Mn：1.0%以下、V：1.0%以下の1種以上を含有させることができる。例えば、ZrとAlはTiとの金属間化合物を形成することができ、SiはTiとの析出物を生成できる。Cr、Zr、Mn、Vは不可避的不純物として存在するS、Pbなどと高融点化合物を形成しやすく、また、Cr、B、P、Zrは鑄造組織の微細化効果を有し、熱間加工性の改善に寄与しうる。Zr、Al、Si、P、B、Cr、Mn、Vの1種以上を含有させる場合は、各元素の作用を十分に得るためにこれらの総量が0.01%以上となるように含有させることが効果的である。

20

【0026】

ただし、Zr、Al、Si、P、B、Cr、Mn、Vを多量に含有させると、熱間または冷間加工性に悪影響を与え、かつコスト的にも不利となる。したがって、前述のSn、Zn、Mgと、Zr、Al、Si、P、B、Cr、Mn、Vの合計含有量は3.0%以下に抑えることが望ましく、2.0%以下あるいは1.0%以下の範囲に規制することができる。0.5%以下の範囲に管理しても構わない。経済性を加味したより合理的な上限規制としては、例えばZr：0.2%以下、Al：0.15%以下、Si：0.2%以下、P：0.05%以下、B：0.03%以下、Cr：0.2%以下、Mn：0.1%以下、V：0.2%以下の規制を設けることができる。

30

【0027】

《金属組織》

従来一般的なCu-Ti系銅合金板材には、図1に示したように「粒状析出物」と「粒界反応相」が観察される。本発明に従うCu-Ti系銅合金板材にもこれらの第二相は観察されるが、そのうち「粒界反応相」の最大幅および存在形態が後述のように厳しく制限されていることに特徴がある。なお、Cu-Ti系銅合金の強化機構は主として変調構造（スピノーダル構造）によるものである。変調構造自体は析出相とは異なり光学顕微鏡やSEMでは観測されない。

40

【0028】

〔粒状析出物〕

Cu-Ti系銅合金の母相（マトリックス）中に観察される粒状析出物としては、添加する合金元素の種類に応じてNi-Ti系、Co-Ti系、Fe-Ti系などの金属間化合物も存在しうるが、量的にはCu-Ti系金属間化合物である相が大部分を占める。

【0029】

〔粒界反応相〕

粒界反応相は脆弱な部分であり、疲労破壊や曲げ割れの起点あるいは伝播経路として作用する。そのため、粒界反応相の生成量はできるだけ少ないことが望ましいと考えられて

50

いる。しかし、 180° U字曲げ部を有する試験片により評価される厳しい耐久性や、幅の狭い試験片で評価される厳しい 180° 曲げ加工性を改善するには、単に粒界反応相の生成量を低減するだけでは不十分であり、結晶粒界でのクラックの発生や伝播をより効果的に防ぐ手法を採用することが求められる。そこで発明者らは、クラックの発生や伝播に関して、結晶粒界を「粒界反応相の影響が大きい粒界」と「粒界反応相の影響が小さい粒界」に分別し、「粒界反応相の影響が大きい粒界」に存在する粒界反応相を制限するという思想に基づいて検討を進めてきた。その結果、「粒界反応相の影響が大きい粒界」として「方位差が $35 \sim 55^\circ$ である結晶の粒界」を取り上げることができ、その種の粒界での粒界反応相の生成を抑制することが上述の厳しい耐久性や曲げ加工性を安定して改善する上で極めて有効であるという知見を得た。また同時に、粒界反応相の最大幅、すなわち粒界反応相が生じている結晶粒界に対して直角方向の最大長さを規制することも重要であることが確認された。

10

20

30

40

50

【0030】

具体的には、板面に平行な観察面において、方位差が $35 \sim 55^\circ$ である結晶の粒界セグメントのうち、幅 $0.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合が 60% 以下であることが、上述の厳しい耐久性や曲げ加工性の改善に極めて有効である。上記個数割合は少ないほど好ましいが、 0% にすることは困難であり、通常は $10 \sim 60\%$ の範囲にあれば高い改善効果が得られる。ここで、粒界セグメントとは、結晶粒界の1つの交点からその隣の交点までの粒界部分を意味する。結晶粒界上のある位置における粒界反応相の幅は、その位置での結晶粒界の接線に対して直角方向に測定した粒界反応相の長さに対応する。ある粒界セグメントの端部（すなわち結晶粒界の交点）に粒界反応相が存在している場合は、その端部での当該結晶粒界の接線に対して直角方向に測定した粒界反応相の長さが、当該粒界セグメントに関しての、その交点に存在する粒界反応相の幅となる。ある粒界セグメントの一端から他端まで結晶粒界上の位置を移動しながら、その粒界セグメントに生じている粒界反応相の幅を測定していったとき、粒界反応相の幅が $0.5 \mu\text{m}$ を超える部分が存在していれば、その粒界セグメントは「幅 $0.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が存在する粒界セグメント」に該当する。ただし、粒界セグメントの一部が前述の観察視野に設けた矩形領域の境界線で切断されている粒界セグメントについては、その矩形領域内（境界を含む）の部分に限定して粒界反応相の幅を測定すればよい。

方位差が $35 \sim 55^\circ$ である結晶の粒界セグメントのうち、幅 $0.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合の具体的測定方法は前述した通りである。

【0031】

また、板面に平行な観察面において、粒界反応相の最大幅が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であることも重要である。それを超えるサイズの粒界反応相がいずれかの粒界に存在すると、厳しい評価方法による耐久性や曲げ加工性を十分改善することが困難である。粒界反応相の最大幅は $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

粒界反応相の最大幅の具体的測定方法は前述した通りである。

【0032】

〔平均結晶粒径〕

結晶粒の微細化は曲げ加工性や耐疲労特性に有利となる反面、耐力緩和特性に不利となる。種々検討の結果、平均結晶粒径は $3.0 \sim 25.0 \mu\text{m}$ の範囲に調整することが望ましく、 $5.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ に管理してもよい。平均結晶粒径のコントロールは主として溶体化処理によって行うことができる。ここで、平均結晶粒径は、板面（圧延面）に平行な観察面の金属組織観察において、 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 以上の視野で圧延方向に直角に線を引き 100 個以上の結晶粒の粒径をJIS H0501の切断法により測定することによって求めることができる。

【0033】

《特性》

〔導電率〕

通電部品に使用するためには、 11.0% IACS以上の導電率を有することが望まし

く、12.0% IACS以上であることがさらに好ましい。上述の化学組成および金属組織によって前記導電率を満たすことができる。

【0034】

〔強度〕

LDの0.2%耐力は800MPa以上であることが望ましく、810MPa以上であることがより好ましい。一方、過度に強度を高めると180°U字曲げ部でのクラック発生を招きやすくなり、耐久性を低下させる要因となる場合がある。LDの0.2%耐力は1000MPa以下の範囲で調整することが好ましい。970MPa以下あるいは930MPa以下の範囲に管理してもよい。LDの引張強さについては820~980MPaの範囲であることが望ましい。

10

【0035】

〔曲げ加工性〕

通電部品の小型化ニーズを考慮して、ここでは幅の狭い曲げ試験片を用いた厳しい評価方法で板材の曲げ加工性を評価する。具体的には、1mm幅の試験片を板材から採取してJIS Z2248:2014の巻付け法による180°曲げ試験を行ったとき、割れが発生しない最小曲げ半径MBRと板厚tとの比MBR/tの値が、LD、TDいずれの方向においても1.0以下となる曲げ加工性を具備しているものが好適な対象となる。「LDの曲げ加工性」は長手方向がLDの試験片により評価される曲げ加工性であり、曲げ軸はTDである。「TDの曲げ加工性」は長手方向がTDの試験片により評価される曲げ加工性であり、曲げ軸はLDである。

20

【0036】

〔耐疲労特性〕

耐疲労特性は一般に平板状試験片によって評価されるが、ここでは上述のように、180°U字曲げ加工部を有する試験片を用いて、より実装状態に近い耐久性を把握する。具体的には、例えば後述の実施例に示す方法が適用できる。

【0037】

〔耐応力緩和特性〕

耐応力緩和特性は、車載用コネクタなどの用途では特に重要となる。後述の応力緩和特性の評価方法において、長手方向がTDである試験片を200で1000h保持した場合の応力緩和率が5%以下であることが好ましく、4%以下であることが一層好ましい。

30

【0038】

《製造方法》

上述の特性を具備するCu-Ti系銅合金板材は、熱間圧延、溶体化処理、時効処理を有する工程で製造することができる。より具体的には、例えば下記の工程を例示することができる。

「溶解・鋳造 熱間圧延 冷間圧延 溶体化処理 時効処理 仕上冷間圧延 低温焼鈍」

なお、上記工程中には記載していないが、溶解・鋳造後には必要に応じて均熱処理（又は熱間鍛造）が行われ、熱間圧延後には必要に応じて面削が行われ、各熱処理後には必要に応じて酸洗、研磨、あるいは更に脱脂が行われる。また、用途に応じて「時効処理」の前に「中間冷間圧延」を追加してもよい。以下、各工程について説明する。

40

【0039】

〔溶解・鋳造〕

連続鋳造、半連続鋳造等により鋳片を製造すればよい。Tiの酸化を防止するために、不活性ガス雰囲気または真空溶解炉で行うのがよい。

【0040】

〔熱間圧延〕

熱間圧延では、できるだけ高温で大きな圧延率を稼ぎ、かつ材料全体に大きなせん断力を加えて鋳造組織中の偏析相の破壊・分断を促進させること、熱間圧延最終パスを相の固溶度線以上の温度で終えること、および最終パス終了後はできるだけ高温状態から水冷

50

することが極めて効果的である。

熱間圧延前の加熱温度は960以下とする。それより高いと鑄造組織に起因して融点が低下している部分が存在すると、その部分が溶融する恐れがあり、熱間割れを招く要因となる。加熱温度範囲は930～960、加熱時間は2h以上とすることが好ましい。材料表面温度が920以上であるうちに合計圧延率60%以上、より好ましくは65%以上の圧下を付与する。すなわち、920以上での合計圧延率を60%以上、より好ましくは65%以上とする。920以上での合計圧延率の上限については設備能力等により制限を受けるので特に規定する必要はないが、通常、95%以下の範囲で良好な結果が得られる。この温度域で大きな加工度を稼ぐことによって、鑄造組織のデンドライト樹間に生じやすいTiの濃化部分を破壊、分断し、粗大な第二相粒子に成長しやすい核源を十分に消失させる。920以上での合計圧延率が60%に満たないと、最終的に粗大な粒界反応相が生成するので、材料の強度、曲げ加工性、耐久性(耐疲労特性)を十分に向上させることが困難となる。920以上の温度域で行う熱間圧延パスのうち、最も圧下率の大きい熱間圧延パスでの圧下率(最大圧下率)を15%以上とすることがより効果的である。特に、920以上の温度域で行う各熱間圧延パスでの圧下率の平均値(平均圧下率)を15%以上とすることがより好ましい。

10

【0041】

熱間圧延最終パス温度は下記(1)式の T_s ()以上とする。

$$T_s = 151.5 \times \ln[T_i] + 620.5 \quad \dots (1)$$

ここで、 \ln は自然対数を意味し、 $[T_i]$ の箇所には質量%で表される当該合金のTi含有量の値が代入される。

20

この T_s はCu-Ti二元合金における相の固溶度線温度()を示す指標であり、上記(1)式により精度良く近似される。通常、固溶度線より低温側の固溶度線近傍の温度域では核形成は起こりにくい、加工歪が加わった場合にはその温度域で核形成が起こりやすい。一旦、その温度域で核形成が起こってしまうと、高温であるためにその後の成長も速い。従って、粗大な析出物の存在量を減じるためには、 T_s 以上の温度で熱間圧延を終了することが極めて有効である。熱間圧延での合計圧延率は60%以上95%以下の範囲で設定すればよい。

なお、ある板厚 t_0 (mm)からある板厚 t_1 (mm)までの圧延率は、下記(4)式により求まる。後述の各工程における圧延率も同様である。

30

$$\text{圧延率}(\%) = (t_0 - t_1) / t_0 \times 100 \quad \dots (4)$$

ある1回の圧延パスでの圧下率は、その圧延パス前の板厚を t_0 (mm)、その圧延パス前の板厚を t_1 (mm)としたときに上記(4)式により算出される圧延率(%)を意味する。

【0042】

また、この高温域で材料全体に大きなせん断力を加えるためには、圧延ロールと材料間の摩擦力を利用して、材料表面に付与する引張応力成分を増大させることが極めて有効であることがわかった。

一般に圧延加工では、ロールと接触する表面近くでは引張応力状態、板厚中央に近い部分では圧縮応力状態となり、材料の表層部と内部とで異なる方向の応力が負荷される。このうち引張応力は主としてロールと材料の摩擦力によって生じる。この摩擦力はロール寿命低下などの要因となるため、通常の熱間圧延操業では潤滑液を使用して摩擦力の低減を図っている。熱間圧延用の潤滑液としては、一般に冷却能力と難燃性の点から水に水溶性潤滑成分(ソリュブルオイル)を数%加えたもの使用される。

40

最終的な板材製品において、粗大な粒界反応相の存在が厳しく制限された本発明に従う組織状態を実現するためには、この摩擦力を積極的に利用し、材料の表面近くに生じる引張応力を増大させることが極めて有効である。引張応力の増大によって表層部と内部の応力方向の差が大きくなり、材料全体に大きなせん断力を加わるため、鑄造組織中の偏析相の破壊・分断が促進される。種々検討の結果、水にソリュブルオイル等の潤滑成分を添加して水分含有量が97.0質量%以上となるように潤滑成分の配合量を制限した潤滑液を

50

使用することが、本発明に従う組織状態の板材製品を得るうえで非常に効果的である。水分含有量が98.0質量%以上の潤滑液を使用することがより好ましく、99.0質量%以上のものが一層好ましい。潤滑液は水分含有量100%(すなわち水)とすることもできるし、例えば水分含有量99.8質量%以下の範囲に管理することもできる。潤滑液中の水分含有量は加熱乾燥式水分計によって測定できる。

【0043】

熱間圧延最終パス終了後の冷却過程でも、第二相の生成をできるだけ防止する必要がある。熱間圧延最終パス終了後の冷却過程では、加工歪の導入を伴わないので、固溶度線温度近傍での第二相の生成はほとんど起こらないと考えてよい。しかし、固溶度線からの温度差が大きくなると析出が活発に起こるようになる。種々検討の結果、 $T_s - 100$ で表される温度を下回ると第二相の生成が問題となる場合がある。従って、熱間圧延最終パス終了後は、材料表面温度が $T_s - 100$ で表される温度以上の高温であるときに水冷を開始する。水冷方法は、熱間圧延材を搬送するテーブル上で材料表面に十分な量の冷却水を接触させる方法や、巻き取ったコイルを水槽中に浸漬させる方法などが採用できる。それらの水冷手法によって、水冷開始温度から200までの平均冷却速度を20 / sec以上とすることができ、50 / sec以上に管理することもできる。水冷開始温度は $T_s - 50$ で表される温度以上の高温とすることがより好ましい。

10

【0044】

〔冷間圧延〕

最終製品の板厚を考慮して、溶体化処理前の段階で適宜冷間圧延を実施することができる。中間焼鈍を挟んだ複数回の冷間圧延を実施してもよい。溶体化処理に供する板材の冷間圧延率は、90%以上とすることが効果的である。

20

【0045】

〔溶体化処理〕

溶体化処理の加熱保持温度は750~900の範囲とする。この温度域において相を十分に固溶させることができる。900を超えると結晶粒が粗大化しやすい。750未満では相の固溶が不十分となりやすい。750~900での保持時間は5sec~5minの範囲で設定すればよい。溶体化処理の保持温度、保持時間によって最終製品の平均結晶粒径を調整することができる。溶体化処理の冷却過程では、550から300までの平均冷却速度が100 / sec以上となるように急冷することが望ましい。

30

【0046】

〔時効処理〕

時効処理は400~700の範囲に材料を加熱して行う。Cu-Ti系銅合金では、この温度範囲で変調構造(スピノーダル構造)の形成による顕著な強度上昇作用が得られる。しかし、この範囲は同時に粒界反応相が形成されやすい温度域と重なる。そのため、従来Cu-Ti系の高強度銅合金において粒界反応相の形成を抑制することは難しかった。発明者らは詳細な検討の結果、時効処理に供するCu-Ti系銅合金材料として、上述の熱間圧延工程により粗大な第二相粒子へと成長しやすい核源を十分に消失させた組織状態としておいた溶体化処理材を用いた場合、最高到達材料温度 T_{MAX} ()を400~700の範囲内とし、400以上 T_{MAX} 以下の温度域での保持時間 t_A (min)と下記(2)式で定義されるX値の関係が下記(3)式を満たす条件で時効処理を施すことによって、粒界反応相の成長を顕著に抑制させながら0.2%耐力800MPa以上の高強度化が可能となることを見いだした。最高到達材料温度 T_{MAX} ()は420~500の範囲に管理してもよい。

40

$$X = \exp((694 - T_{MAX}) / 28) \dots (2)$$

$$0.20 \leq t_A / X \leq 1.0 \dots (3)$$

粒界反応相の析出が進行しにくい組織状態となっているので、比較的高温・長時間の時効処理が可能となるが、最高到達材料温度 T_{MAX} に応じて、時効処理時間を厳しく制限する必要がある。

【0047】

50

最高到達材料温度 T_{MAX} が 700 を上回る場合や、加熱保持時間 t_A が (3) 式中の $t_A / X > 1.0$ を外れて長時間となる場合は、粒界反応相が過剰に成長しやすく、粒界反応相の析出形態が上述所望の状態に適正化された金属組織が得られない。その場合は耐久性や 180° 曲げ加工性の改善が不十分となる。最高到達材料温度 T_{MAX} が 400 を下回る場合や、加熱保持時間 t_A が (3) 式中の $0.20 < t_A / X$ を外れて短時間となる場合は、高強度化が不十分となる。ここで、加熱保持時間 t_A (min) は、材料温度が 400 以上 T_{MAX} () 以下にある時間を意味する。なお、従来一般的な Cu - Ti 系銅合金の熱間加工方法では、粗大な第二相粒子へと成長しやすい核源が十分に消失されていないので、そのような材料に本発明で規定する上述の条件での時効処理を適用した場合には、比較的短時間の時効処理時間にて高強度化は可能であっても、本発明で意図する耐久性や 180° 曲げ加工性の改善はできない。

10

最高到達材料温度 T_{MAX} は $420 \sim 550$ の範囲とすることがより好ましい。また、(3) 式中の t_A / X 値については、上限に関しては $t_A / X < 0.9$ であることがより好ましく、下限に関しては $0.4 < t_A / X$ であることがより好ましい。

時効処理中の表面酸化を極力抑制する場合には、水素、窒素またはアルゴン雰囲気を使うことができる。

【0048】

〔仕上冷間圧延〕

時効処理後には、板厚調整や強度レベル調整などを目的として、必要に応じて仕上冷間圧延を行うことができる。仕上冷間圧延率は、例えば $5 \sim 15\%$ の範囲で調整すればよい。

20

【0049】

〔低温焼鈍〕

仕上冷間圧延後には、板材の残留応力の低減や曲げ加工性の向上、空孔やすべり面上の転位の低減による耐力緩和特性向上を目的として、低温焼鈍を施すことができる。加熱温度 $150 \sim 430$ 、加熱時間 $5 \sim 3600$ sec の範囲で条件設定すればよい。仕上冷間圧延を省略した場合は、通常、この低温焼鈍も省略される。

【実施例】

【0050】

表1に示す銅合金を溶製し、縦型半連続鑄造機を用いて鑄造した。得られた鑄片を表2に示す種々の条件で熱間圧延した。市販のソリュブルオイルを水に添加して潤滑液を作製した。潤滑液の水分含有量は加熱乾燥式水分計(エー・アンド・デイ社製ML-50)を用いて測定した。一部の実施例(No.6)では潤滑液として水を使用した。鑄片の加熱時間は4hとした。熱間圧延後の水冷は、得られたコイルを水槽に浸漬する方法で行った。このときの水冷開始温度から 200 までの平均冷却速度は $50 / \text{sec}$ 以上であった。鑄片からのトータルの熱間圧延率は約 90% である。 920 以上における各圧延パスでの圧下率の平均値(920 以上での平均圧下率)は、本発明例においていずれも 15% 以上であった。熱間圧延後、表層の酸化層を機械研磨により板の表裏それぞれ約 0.5 mm を除去(面削)し、厚さ 10 mm の圧延板を得た。次いで、圧延率 $95 \sim 98\%$ で冷間圧延を行った後、表3に示す条件で溶体化処理を施した。溶体化処理の加熱保持後は水冷を行い、 550 から 300 までの平均冷却速度を $100 / \text{sec}$ 以上とした。その後、表3に記載の条件で仕上冷間圧延および低温焼鈍を行って最終板厚 0.20 mm の供試材を得た。

30

40

【0051】

【表 1】

表 1

区分	No.	化学組成 (質量%)					
		Cu	Ti	Fe	Co	Ni	その他
本発明例	1	残部	3.25	-	-	-	-
	2	残部	3.82	-	-	-	-
	3	残部	2.22	-	0.16	-	-
	4	残部	3.56	-	-	-	Zr:0.10, P:0.03
	5	残部	2.94	-	-	0.15	B:0.02
	6	残部	3.26	0.18	-	-	Si:0.12, Al:0.08, Zn:0.46
	7	残部	2.83	-	-	-	Sn:0.13, Mn:0.04, V:0.14
	8	残部	3.06	-	-	0.12	Cr:0.12, Mg:0.06
	9	残部	2.72	-	-	-	-
	10	残部	2.56	0.12	-	-	-
	11	残部	3.11	-	-	-	-
	12	残部	2.29	-	-	-	-
	13	残部	2.98	-	-	0.11	-
	14	残部	3.43	-	-	-	-
比較例	21	残部	3.25	-	-	-	-
	22	残部	3.25	-	-	-	-
	23	残部	3.25	-	-	-	-
	24	残部	3.82	-	-	-	-
	25	残部	2.22	-	0.16	-	-
	26	残部	3.56	-	-	-	Zr:0.10, P:0.03
	27	残部	2.94	-	-	0.15	B:0.02
	28	残部	<u>1.80</u>	-	-	-	Mg:0.07
	29	残部	<u>5.41</u>	-	0.13	0.05	Zn:0.25
	30	残部	3.24	<u>0.88</u>	-	-	-
	31	残部	3.25	-	-	-	-
	32	残部	3.22	-	-	<u>1.51</u>	-
	33	残部	3.08	-	-	-	-
	34	残部	2.44	-	-	<u>2.27</u>	-
35	残部	2.98	-	-	-	-	
36	残部	3.33	-	-	-	-	
37	残部	3.11	-	-	-	-	
38	残部	3.25	-	-	-	-	

10

20

30

【 0 0 5 2 】

【表 2】

表2

区分	No.	熱間圧延							
		加熱温度 (°C)	潤滑液 水分濃度 (質量%)	920°C以上		Ts *1	最終パス 温度 (°C)	Ts-100	水冷開始 温度 (°C)
				合計 圧延率 (%)	最大圧下率 /パス (%)				
本発明例	1	940	99.5	68	17.7	799.1	840	699.1	780
	2	930	99.5	71	19.4	823.5	830	723.5	780
	3	940	99.5	68	17.7	741.3	800	641.3	750
	4	950	99.0	68	17.7	812.9	840	712.9	780
	5	940	99.5	68	17.7	783.9	830	683.9	760
	6	940	100.0	71	19.4	799.5	850	699.5	780
	7	950	99.5	68	17.7	778.1	830	678.1	760
	8	940	99.8	68	17.7	789.9	830	689.9	760
	9	940	99.5	71	19.4	772.1	830	672.1	770
	10	940	99.0	71	19.4	762.9	830	662.9	780
	11	940	99.0	68	17.7	792.4	840	692.4	780
	12	940	99.5	68	19.4	746.0	820	646.0	760
	13	940	99.5	71	17.7	785.9	840	685.9	770
	14	940	99.5	71	17.7	807.2	830	707.2	770
比較例	21	940	99.5	68	17.7	799.1	830	699.1	780
	22	940	99.0	71	17.7	799.1	830	699.1	750
	23	940	99.5	68	17.7	799.1	830	699.1	780
	24	880	99.0	<u>0</u>	0	823.5	<u>780</u>	723.5	<u>710</u>
	25	940	99.0	68	17.7	741.3	850	641.3	790
	26	940	99.5	71	19.4	812.9	840	712.9	770
	27	930	99.0	<u>51</u>	9.1	783.9	800	683.9	740
	28	940	99.5	68	17.7	709.5	830	609.5	760
	29	930	99.0	-	-	876.3	-	776.3	-
	30	940	99.5	68	17.7	798.6	830	698.6	780
	31	<u>970</u>	-	-	-	799.1	-	699.1	-
	32	940	99.0	68	17.7	797.7	830	697.7	770
	33	940	99.5	<u>45</u>	19.4	790.9	840	690.9	770
	34	940	99.0	68	17.7	755.6	850	655.6	780
35	940	99.5	71	17.7	785.9	840	685.9	760	
36	940	99.5	68	17.7	802.8	<u>570</u>	702.8	<u>520</u>	
37	940	<u>93.0</u>	68	17.7	792.4	830	692.4	770	
38	940	99.5	68	17.7	799.1	840	699.1	780	

下線：本発明規定範囲外

*1: $T_s = 151.5 \times \ln[Ti] + 620.5$, [Ti]はTi含有量

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【表 3】

表3

区分	No.	溶体化処理		時効処理			仕上冷間 圧延率 (%)	低温焼鈍	
		温度 (°C)	時間 (sec)	最高到達 材料温度 T _{MAX} (°C)	保持時間 t _A (min) *2	t _A /X *3		温度 (°C)	時間 (sec)
本発明例	1	825	50	450	5000	0.82	10	350	2400
	2	780	50	600	25	0.87	5	430	10
	3	775	50	700	0.5	0.62	10	300	120
	4	875	50	650	3.0	0.62	5	360	30
	5	825	50	675	1.5	0.76	10	250	3000
	6	825	50	550	150	0.88	5	400	10
	7	800	50	500	600	0.59	15	380	40
	8	825	50	475	1500	0.60	10	420	20
	9	850	50	500	800	0.78	15	370	20
	10	800	50	450	4000	0.66	10	320	1800
	11	825	50	420	8000	0.45	10	420	60
	12	800	50	475	2000	0.80	15	400	15
	13	825	50	500	700	0.69	10	440	30
	14	850	25	475	2000	0.80	10	440	30
比較例	21	825	50	450	7000	<u>1.15</u>	10	400	60
	22	870	50	600	36	<u>1.25</u>	15	400	60
	23	850	50	475	3000	<u>1.20</u>	5	400	60
	24	875	50	450	5000	0.82	10	400	60
	25	775	50	<u>370</u>	14400	<u>0.14</u>	10	400	60
	26	875	50	<u>705</u>	0.5	0.74	15	430	60
	27	825	50	500	360	0.35	5	430	30
	28	775	50	420	6000	0.34	15	420	60
	29	-	-	-	-	-	-	-	-
	30	850	50	425	12000	0.81	10	420	60
	31	-	-	-	-	-	-	-	-
	32	850	50	650	2.0	0.42	5	400	60
	33	825	50	500	3600	<u>3.53</u>	15	420	60
	34	875	50	550	120	0.70	10	400	60
35	950	50	450	2000	0.33	10	430	60	
36	875	50	420	4800	0.27	15	420	60	
37	850	50	625	6.0	0.51	5	400	60	
38	825	50	550	30	<u>0.18</u>	10	350	2400	

下線：本発明規定範囲外

*2: 400°C以上T_{MAX}以下の温度域での保持時間*3: $X = \exp((694 - T_{MAX})/28)$

【0054】

各供試材について、以下の項目を調査した。

〔平均結晶粒径〕

供試材の板面（圧延面）を研磨したのちエッチングし、その面を光学顕微鏡で観察し、300 μm × 300 μmの視野において100個以上の結晶粒の粒径をJIS H0501の切断法により上述の方法で測定した。

【0055】

10

20

30

40

50

〔粒界反応相の析出形態〕

供試材の板面を番手1500（JIS R6010：2000に規定される粒度P1500）の耐水研磨紙で研磨したのち、表面に研磨ひずみを入れないために振動研磨法により仕上げ研磨を行って観察面を得た。日本電子社製のFESSEM（電界放出形走査電子顕微鏡）を使用して、前述の「方位差が35～55°である結晶の粒界セグメントのうち幅0.5μmを超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合の特定方法」に記載した方法に従いSEMおよびEBSP法を利用して200μm×200μm（40000μm²）の矩形領域を有する無作為に選択した12視野についての観察を行い、上記の粒界セグメントの個数割合を求めた。また、上記12視野の観察に際して、上述の「粒界反応相の最大幅の特定方法」に従いSEM像より粒界反応相の最大幅を測定し、その最大幅の測定値に基づいて1.5μmを超える粒界反応相の有無を判定した。なお、SEM像において粒界反応相は結晶粒界から粒内方向に成長している層状組織として観察され、幅0.5μmを超える粒界反応相を明確に確認することができる。

10

【0056】

〔導電率〕

JIS H0505に従って各供試材の導電率を測定した。

〔引張強さ、0.2%耐力〕

各供試材からLDの引張試験片（JIS 5号）を採取し、n=3でJIS Z2241の引張試験を行い、n=3の平均値によって引張強さおよび0.2%耐力を定めた。

20

【0057】

〔曲げ加工性〕

供試材の板材から長手方向がLDの曲げ試験片およびTDの曲げ試験片（いずれも幅1mm）を採取し、JIS Z2248：2014の巻付け法に従い180°曲げ試験を行った。曲げ部の内側の曲げ半径Rは板厚tと同じ（R/t=1）とした。試験後の試験片について曲げ軸に垂直な断面を光学顕微鏡にて100倍の倍率で観察することにより、180°曲げ加工部の外側表面における割れ発生の有無を調べた。この試験で割れの発生が認められなかった試験片はMBR/tの値が1.0以下であると判定される。各供試材のLD、TDとも試験数n=3で実施し、n=3のうち1つでも割れが発生した場合を×評価（割れあり）、1つも割れが発生しなかった場合を○評価（割れなし）とした。

30

【0058】

〔耐久回数〕

供試材をプレス加工して実際の通電部品に近い形状の試験片を作製して疲労試験に供した。その試験片の形状を図2に示す。この試験片は、板厚0.20mmの板からTDを長手方向とする幅1.4mmの材料を打抜き、これに180°U字曲げを含む曲げ加工を施したものに相当する。図2中の矢印で示す位置に、一定の押込み量にて繰り返し荷重Pを負荷した。押込み量は、初期荷重20Nを付与したときの変位量に設定した。この押込み量にて繰り返し荷重を付与し、1000回毎に荷重を測定し、初期荷重の50%以下となった回数を耐久回数とした。初期荷重の50%を基準とする理由は、SEMにて試験片表面を観察したとき、初期荷重の50%以下となった試験片にクラックが観測されるからである。試験数n=5とし、それらの中で最も悪い耐久回数を当該板材の成績値として採用した。この試験において耐久回数が10000回以上となるものは、従来一般的なCu-Ti系銅合金と比べ、電子機器に実装された通電部品としての繰り返しの抜き挿しやスイッチング動作について、耐久性が顕著に改善されていると判断できる。

40

【0059】

〔応力緩和率〕

各供試材から長手方向がTDの曲げ試験片（幅10mm）を採取し、試験片の長手方向における中央部の表面応力が0.2%耐力の80%の大きさとなるようにアーチ曲げした状態で固定した。上記表面応力は次式により定まる。

$$\text{表面応力 (MPa)} = 6 E t / L_0^2$$

ただし、

50

E : 弾性係数 (M P a)

t : 試料の厚さ (m m)

 : 試料のたわみ高さ (m m)

この状態の試験片を大気中 2 0 0 の温度で 1 0 0 0 時間保持した後の曲げ癖から次式を用いて応力緩和率を算出した。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = (L_1 - L_2) / (L_1 - L_0) \times 1 0 0$$

ただし、

L₀ : 治具の長さ、すなわち試験中に固定されている試料端間の水平距離 (m m)

L₁ : 試験開始時の試料長さ (m m)

L₂ : 試験後の試料端間の水平距離 (m m)

この応力緩和率が 5 . 0 % 以下のものは、車載用コネクタとして高い耐久性を有すると評価される。

これらの結果を表 4 、表 5 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 4】

表4

区分	No.	金属組織		
		平均 結晶粒径 (μm)	幅 $1.5\mu\text{m}$ を超える 粒界反応相の 有無	方位差 $35\sim 55^\circ$ の粒界セグメントのうち 幅 $0.5\mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成している 個数割合 (%)
本発明例	1	8.5	なし	36
	2	13.3	なし	47
	3	11.1	なし	58
	4	13.6	なし	35
	5	12.5	なし	30
	6	8.2	なし	51
	7	7.6	なし	40
	8	10.9	なし	53
	9	17.0	なし	27
	10	11.7	なし	19
	11	11.0	なし	34
	12	12.1	なし	46
	13	10.7	なし	31
	14	3.6	なし	36
比較例	21	8.5	なし	<u>80</u>
	22	13.5	なし	<u>65</u>
	23	17.0	なし	<u>70</u>
	24	10.5	あり	55
	25	6.5	なし	42
	26	11.0	あり	<u>65</u>
	27	10.5	あり	45
	28	7.2	なし	35
	29	-	-	-
	30	9.5	あり	35
	31	-	-	-
	32	9.5	あり	45
	33	10.3	あり	<u>70</u>
	34	12.5	あり	50
35	<u>36.3</u>	なし	55	
36	12.0	あり	40	
37	10.0	あり	35	
38	8.5	なし	30	

下線：本発明規定範囲外

【 0 0 6 1 】

【表 5】

表5

区分	No.	特性						
		導電率 (%IACS)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	1mm幅、R/t=1条件 180° 曲げ試験での 割れ発生評価		耐久回数 ($\times 10^3$ 回)	応力 緩和率 (%)
					LD	TD		
本発明例	1	13.2	910	832	○	○	18	3.5
	2	15.1	943	880	○	○	20	2.5
	3	14.3	921	900	○	○	17	2.8
	4	12.3	903	865	○	○	18	2.3
	5	11.8	900	820	○	○	16	2.0
	6	12.9	915	840	○	○	18	3.3
	7	13.4	917	831	○	○	17	3.7
	8	11.9	908	820	○	○	18	2.8
	9	12.8	963	915	○	○	19	2.2
	10	13.8	905	830	○	○	17	2.6
	11	11.9	940	872	○	○	12	3.4
	12	12.4	845	811	○	○	11	3.1
	13	13.1	921	825	○	○	13	4.2
	14	12.3	960	872	○	○	15	4.5
比較例	21	13.4	910	832	○	×	7	3.6
	22	13.9	935	864	×	×	5	2.6
	23	15.2	948	813	○	×	6	4.7
	24	13.8	905	821	×	×	3	6.0
	25	<u>8.3</u>	801	<u>720</u>	○	○	4	3.2
	26	<u>9.1</u>	881	803	×	×	7	3.2
	27	<u>10.3</u>	901	830	○	×	8	4.8
	28	<u>9.2</u>	813	<u>741</u>	○	○	6	4.3
	29	-	-	-	-	-	-	-
	30	12.8	903	841	○	×	5	3.5
	31	-	-	-	-	-	-	-
	32	13.8	912	803	○	×	4	3.6
	33	13.2	942	851	×	×	2	3.8
	34	12.8	880	805	○	×	3	4.0
35	11.8	896	814	×	×	2	2.0	
36	11.4	936	863	○	×	8	4.5	
37	<u>7.6</u>	871	804	○	×	7	4.3	
38	<u>6.8</u>	788	<u>653</u>	○	○	8	2.3	

下線：本発明規定範囲外

【0062】

本発明に従う銅合金板材は、幅1.5 μm を超えるサイズの粒界反応相が観察されず、かつ方位差が35～55°である結晶の粒界セグメントのうち幅0.5 μm を超える粒界反応相が存在する粒界セグメントの個数割合が60%以下であった。これらはいずれも、1mm幅でR/t=1となる180°曲げにおいてLD、TDとも割れが発生しない優れた曲げ加工性を有するとともに、上記の疲労試験による耐久回数が10000回以上という優れた耐久性を呈した。導電率、0.2%耐力、曲げ加工性、応力緩和率についても良好であった。

【0063】

10

20

30

40

50

これに対し、比較例 No. 21 ~ 23 は時効処理時間 t_A が (3) 式の規定を外れて過大であったので、方位差が $35 \sim 55^\circ$ である結晶の粒界セグメントに占める幅 $0.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が存在するものの割合が高くなり、曲げ加工性および耐久性の改善が不十分であった。No. 24 は熱間圧延で 920 以上での圧下を行っておらず、また固溶度線温度を表す T_s より低温で熱間圧延最終パスを終えたことにより粗大な粒界反応相が生成し、十分な曲げ加工性および耐久性が得られなかった。No. 25 は時効温度が低すぎ、また No. 28 は T_i 含有量が少なすぎたので、これらはいずれも T_i の変調構造による高強度化が不十分であり、強度不足に起因して耐久性が低かった。No. 26 は時効温度が高すぎたので、幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、粒界反応相が生成した方位差 $35 \sim 55^\circ$ の粒界の割合も高く、曲げ加工性および耐久性が低かった。No. 27 は熱間圧延で 920 以上の温度域での圧延率が不足したので幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、曲げ加工性および耐久性に劣った。No. 29 は T_i 含有量が多すぎたので熱間圧延で割れが生じ、その後の工程を中止した。No. 30 は Fe 含有量が多すぎ、No. 32 は Co 含有量が多すぎ、No. 34 は Ni 含有量が多すぎたので、これらはいずれも幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、曲げ加工性および耐久性に劣った。No. 31 は熱間圧延での鑄片加熱温度が高すぎたので局所的な溶融に起因して熱間圧延で割れが生じ、その後の工程を中止した。No. 33 は熱間圧延で 920 以上の温度域での圧延率が不足したので幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、時効処理時間 t_A も (3) 式の規定を外れて過大であったため、粒界反応相が生成した方位差 $35 \sim 55^\circ$ の粒界の割合が高く、曲げ加工性および耐久性が大きく劣った。No. 35 は溶体化処理温度が高すぎたので結晶粒が粗大化し、その結果、十分な曲げ加工性および耐久性が得られなかった。No. 36 は熱間圧延の最終パス温度が T_s より低かったので最終的に幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、曲げ加工性および耐久性に劣った。No. 37 は熱間圧延時の潤滑液として潤滑成分 (油分) の多いものを使用したため鑄造組織中の濃縮 T_i の破壊、分断が不十分となり、最終的に幅 $1.5 \mu\text{m}$ を超える粒界反応相が生成し、曲げ加工性および耐久性に劣った。No. 38 は時効処理時間 t_A が (3) 式の規定を外れて短かったので、強度が不足し、またそれに伴って耐久性も低かった。

10

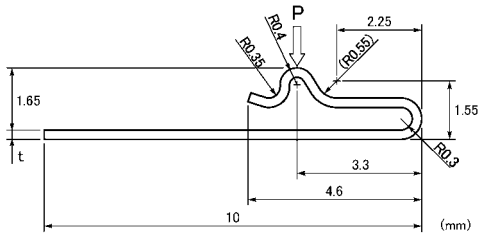
20

【0064】

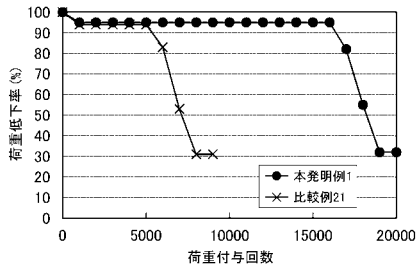
図3に、本発明例 No. 1 と比較例 No. 21 について、耐久回数と荷重低下率の関係を例示する。本発明に従えば耐久性が大幅に向上することがわかる。

30

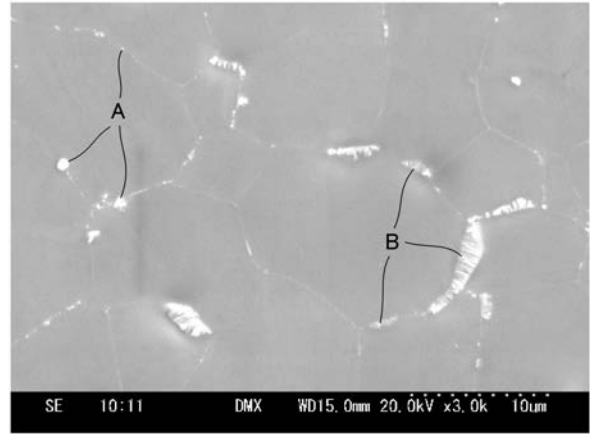
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 1 】



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	5 0 1 B	
			C 2 2 F	1/00	6 0 2	
			C 2 2 F	1/00	6 0 6	
			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 G	
			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 8 2	
			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 Z	
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 A	
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 B	
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 C	
			C 2 2 F	1/00	6 9 2 A	
			C 2 2 F	1/00	6 9 2 B	