

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年10月5日 (05.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/104152 A1

- (51) 国際特許分類:  

C22C 9/00 (2006.01)	C22C 9/08 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01)	C22C 9/10 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01)	C22F 1/08 (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01)	C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)	
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306315
- (22) 国際出願日: 2006年3月28日 (28.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-092979 2005年3月28日 (28.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長道 常昭
- (74) 代理人: 穂上 照忠, 外 (HONOUE, Terutada et al.); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 穂上特許事務所 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

[続葉有]

(54) Title: COPPER ALLOY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 銅合金およびその製造方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a copper alloy containing none of elements being environmentally hazardous, such as Be, that excels in various properties, such as electric conductivity, tensile strength, high-temperature strength and workability (ductility and bendability). [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a copper alloy comprising mass percents of at least two members selected from among Cr, Ti and Zr and the balance of Cu and impurities and having a crystal structure wherein the total number of inclusions and precipitates of  $\leq 5$  aspect ratio and  $\geq 1 \mu\text{m}$  particle diameter satisfies the relationship of the formula:  $\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X)$  (1) wherein N represents the total number of precipitates and inclusions per unit area ( $\text{pieces}/\text{mm}^2$ ) and X represents the particle size ( $\mu\text{m}$ ) of precipitates and inclusions. The copper alloy is obtained by sequentially performing smelting, casting, cooling at a cooling rate of  $\geq 1^\circ\text{C}/\text{s}$  in at least the temperature range from slab temperature immediately after casting to  $900^\circ\text{C}$ , solution treatment and/or hot rolling.

(57) 要約:

【課題】 Be等の環境に有害な元素を含まない銅合金であって、導電率、引張強度、高温強度、加工性(延性、曲げ性)の各種性能が良好な銅合金の提供。

【解決手段】 質量%でCr、Ti及びZrの2種以上を含有し、残部Cu及び不純物からなり、結晶組織のアスペクト比が5以下、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上の析出物および介在物の合計個数が下記(1)式を満足し、溶製、铸造後、少なくとも铸造直後の铸片温度から $900^\circ\text{C}$ までの温度域において $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却し、溶体化処理および/または熱間圧延を行うことにより得られる銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots (1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/ $\text{mm}^2$ )、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu\text{m}$ )である。

WO 2006/104152 A1



MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 銅合金およびその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、Be等の環境に悪影響を及ぼす元素を用いない高強度高加工性銅合金およびその製造方法に関する。この銅合金の用途としては、電気電子部品、安全工具などが挙げられる。
- [0002] 電気電子部品としては下記のもものが挙げられる。エレクトロニクス分野ではパソコン用コネクタ、半導体ソケット、光ピックアップ、同軸コネクタ、ICチェッカーピンなどが挙げられる。コミュニケーション分野では携帯電話部品(コネクタ、バッテリー端子、アンテナ部品)、海底中継器筐体、交換機用コネクタなどが挙げられる。自動車分野ではリレー、各種スイッチ、マイクロモータ、ダイヤフラム、各種端子類などの種々の電装部品が挙げられる。航空・宇宙分野では航空機用ランディングギアなどが挙げられる。医療・分析機器分野では医療用コネクタ、産業用コネクタなどが挙げられる。家電分野ではエアコン等家電用リレー、ゲーム機用光ピックアップ、カードメディアコネクタなどが挙げられる。
- [0003] 安全工具としては、例えば、弾薬庫や炭坑等、火花から引火して爆発する危険性がある場所で用いられる掘削棒やスパナ、チェーンブロック、ハンマー、ドライバー、ペンチ、ニッパなどの工具がある。

#### 背景技術

- [0004] 従来、上記の電気電子部品に用いられる銅合金としては、Beの時効析出による強化を狙ったCu-Be合金が知られている。この合金は、引張強度と導電率の双方が優れるので、ばね用材料などとして広く使用されている。しかしながら、Cu-Be合金の製造工程およびこの合金を各種部品へ加工する工程においてBe酸化物が生成する。
- [0005] BeはPb、Cdに次いで環境に有害な物質である。このため、銅合金の製造、加工においては、Be酸化物の処理工程を設ける必要があり、製造コストが上昇し、電気電子部品のリサイクル過程で問題となる。このように、Cu-Be合金は、環境問題に照らして問題のある材料である。このため、Be等の環境に有害な元素を用いず、引張強度と

導電率の双方が優れる材料の出現が待望されている。

- [0006] 元来、引張強度[TS(MPa)]および導電率[純銅多結晶材の導電率に対する相対値、IACS(%)]とを同時に高めることは困難である。このため、ユーザーの要求はいずれかの特性を重視するものが多い。このことは、例えば、実際に製造されている伸銅品の各種特性が記載された非特許文献1にも示されるところである。
- [0007] 図1は、非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まない銅合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。図1に示すように、従来のBe等の有害元素を含まない銅合金は、例えば、導電率が60%以上の領域では、その引張強度が250～650MPa程度と低く、引張強度が700MPa以上の領域では、その導電率が20%未満と低い。このように、従来の銅合金は、引張強度(MPa)および導電率(%)のいずれか一方のみの性能が高いものがほとんどである。しかも、引張強度が1GPa以上という高強度のものは皆無である。
- [0008] 例えば、特許文献1には、コルソン系と呼ばれるNi<sub>2</sub>Siを析出させた銅合金が提案されている。このコルソン系合金は、その引張強度が750～820MPaで導電率が40%程度であり、Be等の環境に有害な元素を含まない合金の中では、比較的、引張強度と導電率とのバランスがよいものである。
- [0009] しかしながら、この合金は、その高強度化および高導電率化のいずれにも限界があり、以下に示すように製品バリエーションの点で問題が残る。この合金は、Ni<sub>2</sub>Siの析出による時効硬化性を持つものである。そして、NiおよびSiの含有量を低減して導電率を高めると、引張強度が著しく低下する。一方、Ni<sub>2</sub>Siの析出量を増すためにNiおよびSiを増量しても、引張強度の上昇に限界があり、しかも導電率が著しく低下する。このため、コルソン系合金は、引張強度が高い領域および導電率が高い領域での引張強度と導電率のバランスが悪くなり、ひいては製品バリエーションが狭くなる。これは、下記の理由による。
- [0010] 合金の電気抵抗(または、その逆数である導電率)は、電子散乱によって決定されるものであり、合金中に固溶した元素の種類によって大きく変動する。合金中に固溶したNiは、電気抵抗値を著しく上昇させる(導電率を著しく低下させる)ので、上記のコルソン系合金では、Niを増量すると導電率が低下する。一方、銅合金の引張強度

は、時効硬化作用により得られるものである。引張強度は、析出物の量が多いほど、また、析出物が微細に分散するほど、向上する。コルソン系合金の場合、析出粒子はNi<sub>2</sub>Siのみであるため、析出量の面でも、分散状況の面でも、高強度化に限界がある。

[0011] 特許文献2にはCr、Zr等の元素を含み、表面硬さおよび表面粗さを規定したワイヤーボンディング性の良好な銅合金が開示されている。その実施例に記載されるように、この銅合金は、鋳込み後の冷却速度に何ら工夫がされないで製造されるものである。

[0012] 図2、3および4は、それぞれTi-Cr二元系状態図、Cr-Zr二元系状態図およびZr-Ti二元系状態図である。これらの図からも明らかなように、Ti、CrまたはZrを含む銅合金では、凝固後の高温域でTi-Cr、Cr-ZrまたはZr-Ti化合物が生成しやすく、これらの化合物は析出強化に有効なCu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Crまたは金属Zrの微細析出を妨げる。換言すれば、鋳込み後高温に長時間さらされるようなプロセスを経て製造された銅合金の場合、析出強化が不十分でかつ、延性や靱性に乏しい材料しか得られない。このことから、特許文献2に記載される銅合金には製品特性上の問題を有するのである。

[0013] 一方、前記の安全工具用材料としては、工具鋼に匹敵する機械的性質、例えば強度や耐摩耗性が要求されるとともに、爆発の原因となる火花が出ないこと、すなわち耐火花発生性に優れることが要求される。このため、安全工具用材料にも、熱伝導性の高い銅合金、特にBeの時効析出による強化を狙ったCu-Be合金が多用されてきた。前述のように、Cu-Be合金は環境上の問題が多い材料であるが、それにもかかわらず、Cu-Be合金が安全工具用材料として多用されてきたのは次の理由による。

[0014] 図5は、銅合金の導電率[IACS(%)]と熱伝導度[TC(W/m・K)]との関係を示す図である。図5に示すように、両者はほぼ1:1の関係にあり、導電率[IACS(%)]を高めることは熱伝導度[TC(W/m・K)]を高めること、言い換えれば耐火花発生性を高めることに他ならない。工具の使用時に打撃等による急激な力が加わると、火花が発生するのは、衝撃等により発生する熱によって合金中の特定の成分が燃焼するためである。

- [0015] 非特許文献2に記載のとおり、鋼は、その熱伝導度がCuのその1/5以下と低い  
ため、局所的な温度上昇が発生しやすい。鋼は、Cを含有するので、「 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 」  
の反応を起こして火花を発生させるのである。事実、Cを含有しない純鉄では火花  
が発生しないことが知られている。他の金属で火花が発生しやすいのは、TiまたはTi  
合金である。これは、Tiの熱伝導度がCuのその1/20と極めて低く、しかも、「 $Ti +$   
 $O_2 \rightarrow TiO_2$ 」の反応が起こるためである。なお、図5は、非特許文献1に示されるデー  
タを整理したものである。
- [0016] しかし、前述のように導電率[IACS(%)]と引張強さ[TS(MPa)]とはトレードオフの  
関係にあり、両者を同時に高めることは極めて困難で、従来にあつては工具鋼並み  
の高い引張強度を有しながら十分に高い熱伝導度TCを具備する銅合金としては、  
上記のCu-Be合金以外になかったためである。
- [0017] 特許文献1:特許第2572042号公報  
特許文献2:特許第2714561号公報  
非特許文献1:伸銅品データブック、平成9年8月1日、日本伸銅協会発行、328～35  
5頁  
非特許文献2:工業加熱、Vol.36、No.3(1999)、(社)日本工業炉協会発行、59頁
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0018] 本発明の第1の目的は、Be等の環境に有害な元素を含まない銅合金であつて、製  
品バリエーションが豊富であり、高温強度、延性および曲げ加工性にも優れ、更に、  
安全工具用材料に要求される性能、即ち、熱伝導度、耐摩耗性および耐火花発生  
性にも優れる高強度高加工性銅合金を提供することにある。本発明の第2の目的は  
、上記の銅合金において同一成分で従来の製造方法に比べより延性および曲げ加  
工性により優れた銅合金の製造方法を提供することである。
- [0019] 「製品バリエーションが豊富である」とは、添加量および/または製造条件を微調整  
することにより、導電率および引張強度のバランスをBe添加銅合金と同程度またはそ  
れ以上の高いレベルから、従来知られている銅合金と同程度の低いレベルまで調整  
することができることを意味する。

[0020] なお、「導電率および引張強度のバランスがBe添加銅合金と同程度またはそれ以上の高いレベルである」とは、具体的には下記の(a)式を満足するような状態を意味する。以下、この状態を「引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態」と呼ぶこととする。

$$TS \geq 648.06 + 985.48 \times \exp(-0.0513 \times \text{IACS}) \quad \dots(a)$$

但し、(a)式中のTSは引張強度(MPa)を意味し、IACSは導電率(%)を意味する。

[0021] 銅合金には、上記のような引張強度および導電率の特性のほか、ある程度的高温強度も要求される。これは、例えば、自動車やコンピュータに用いられるコネクタ材料は、200°C以上の環境に曝されることがあるからである。純Cuは、200°C以上に加熱されると室温強度が大幅に低下し、もはや所望のばね特性を維持できないが、上記のCu-Be系合金やコルソン系合金では、400°Cまで加熱された後でも室温強度はほとんど低下しない。

[0022] 従って、高温強度が必要とされる用途には、Cu-Be系合金等と同等またはそれ以上のレベルであることが望ましい。具体的には、加熱試験前後での硬度の低下率が50%となる加熱温度を耐熱温度と定義し、耐熱温度が350°C以上を超える場合を高温強度が優れることとする。より好ましい耐熱温度は400°C以上である。

[0023] 曲げ加工性についてもCu-Be系合金等と同等のレベル以上であることが望ましい。具体的には、試験片に様々な曲率半径で90°曲げ試験を実施し、割れが発生しない最小の曲率半径Rを測定し、これと板厚t(実施例では0.20mm厚)との比 $B(=R/t)$ により曲げ加工性を評価できる。一般に、圧延方向に対して0°となる方向の曲げ変形は比較的容易であり(good way)、圧延方向に対して90°となる方向の曲げ変形は比較的困難(bad way)とされているが、0度方向では $B \leq 3.0$ 、90度方向では $B \leq 6.0$ を満たす場合が良好であると言える。また、両方向のBを比較することにより、特性の異方性を評価することができる。

[0024] 安全工具としての銅合金には、上記のような引張強度TSおよび導電率IACSの特性のほか、耐摩耗性も要求される。従って、安全工具用銅合金の場合、耐摩耗性としても工具鋼と同等のレベルであることを目標とする。具体的には、室温下における硬さがビッカース硬さで250以上であることを耐摩耗性が優れることとする。

## 課題を解決するための手段

[0025] 本発明は、下記の(1)に示す銅合金および下記の(2)に示す銅合金の製造方法を要旨とする。

[0026] (1)質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$  m)を意味する。

[0027] この銅合金は、Cuの一部に代えて、Ag:0.01~5%を含有するもの、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含むもの、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含むもの、Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含むもののいずれであってもよい。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

[0028] (2)上記の(1)に記載の化学組成を有する銅合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から900°Cまでの温度域において1°C/s以上の冷却速度で冷却した後、溶体化処理および/または熱間圧延を行うことを特徴とする、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径および合計個数が下記(1)式を満足する銅合金の製造方法。



$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

[0029] 上記の溶体化処理および/または熱間圧延の後に、600℃以下の温度域での加工、または更に、150～750℃の温度域で保持する熱処理を施すことが望ましい。溶体化処理および/または熱間圧延、600℃以下の温度域での加工、および150～750℃の温度域で保持する熱処理は、複数回実施してもよい。また、溶体化処理および/または熱間圧延、600℃以下の温度域での加工、および150～750℃の温度域で保持する熱処理をこの順序で固定して実施する必要は無く、先に600℃以下の温度域での加工や150～750℃の温度域で保持する熱処理を実施しても良い。最後の工程の後に、600℃以下の温度域での加工を実施してもよい。

[0030] 本発明において析出物とは、例えばCu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Cr、金属Zr、金属Ag等であり、介在物とは、例えばCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物またはZr-Cr化合物、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物等である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において、各元素の含有量についての「%」は「質量%」を意味する。

[0032] 1. 本発明の銅合金について

(A) 化学組成について

本発明の銅合金の1つは、Cr:0.01～5%、Ti:0.01～5%およびZr:0.01～5%の中から選ばれた2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなる化学組成を有する。

[0033] Cr:0.01～5%

Crの含有量が0.01%を下回ると、強度が不十分となるとともに、TiまたはZrを0.01%以上含有させても強度と導電率のバランスがよい合金が得られない。特に、Be添加銅合金と同程度またはそれ以上の引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1%以上含有させるのが望ましい。一方、Cr含有量が5%を超えると、金属Crが粗大に析出して延性、曲げ性、疲労特性等に悪影響を及ぼす。

従って、Cr含有量を0.01～5%と規定した。望ましい下限は0.03%、更に望ましいのは0.05%、より望ましいのは0.07%である。また、望ましい上限は3.5%、更に望ましいのは2.5%、より望ましいのは1.5%である。

[0034] Ti:0.01～5%

Tiの含有量が0.01%未満の場合、CrまたはZrを0.01%以上含有させても十分な強度が得られない。しかし、その含有量が5%を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。更には、製造条件を最適化しても、Ti系の介在物や析出物が粗大化し、これらが原因となってその後の加工時に割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Tiの含有量を0.01～5%とした。なお、望ましい下限は0.05%ある。また、Tiは、Crの場合と同様に、引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1%以上含有させるのがより望ましい。より望ましいのは0.2%である。一方、望ましい上限は4%、更に望ましいのは3%、より望ましいのは2%である。

[0035] Zr:0.01～5%

Zrは、0.01%未満ではCrまたはTiを0.1%以上含有させても十分な強度が得られない。しかし、その含有量が5%を超えると、強度は上昇するものの導電性が劣化する。更には、製造条件を最適化しても、Zr系の介在物や析出物が粗大化し、これらが原因となってその後の加工時に割れや欠けが発生しやすくなる。従って、Zrの含有量を0.01～5%とした。なお、望ましい下限は0.02%である。また、Zrは、Crの場合と同様に、引張強度と導電率のバランスが極めて良好な状態を得るためには、0.1%以上含有させるのが望ましい。より望ましいのは0.07%である。また、望ましい上限は3.5%、更に望ましいのは2.5%、より望ましいのは1.5%である。

[0036] 本発明の銅合金のもう一つは、上記の化学成分を有し、Cuの一部に代えて、Agを0.01～5%含有する銅合金である。

[0037] AgはCuマトリックスに固溶した状態でも導電性を劣化させにくい元素である。また、金属Agは、微細析出によって強度を上昇させる。Cr、TiおよびZrの中から選ばれた2種以上と同時に添加すると、析出硬化に寄与する $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agといった析出物をより微細に析出させる効果がある。この効果は0.01%以上で顕著となるが、5%を超えると飽和して、合金のコスト上昇を招く。従って、

Agの含有量は0.01～5%するのが望ましい。更に望ましいのは、2%以下である。

[0038] 本発明の銅合金は、耐食性および耐熱性を向上させる目的で、Cuの一部に代えて、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含有するのが望ましい。

第1群:質量%で、それぞれ0.001～0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001～0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01～5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01～3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

[0039] これらの元素は、いずれも強度と導電率のバランスを維持しつつ、耐食性および耐熱性を向上させる効果を有する元素である。この効果は、それぞれ0.001%以上のP、S、AsおよびPb、0.0001%以上のB、ならびに、それぞれ0.01%以上のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、W、Ge、Zn、Ni、Te、Cd、SeおよびSrがそれぞれ含有されているときに発揮される。しかし、これらの含有量が過剰な場合には、導電率が低下する。従って、これらの元素を含有させる場合には、P、S、As、Pbは0.001～0.5%、Bは0.0001～0.5%、Sn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGeは0.01～5%、Zn、Ni、Te、CdおよびSeは0.01～3%とするのが望ましい。特にSnはTi-Snの金属間化合物を微細析出させて高強度化に寄与するので、積極的に利用するのが好ましい。As、PbおよびCdは有害な元素であるので極力用いないことが望ましい。Bは粒界偏析により粒界強度を高める作用があり、曲げ性等の加工性を向上するため、0.0002%以上添加することが望ましい。0.0005%以上の添加が更に望ましく、0.001%以上の添加がより一層望ましい。

[0040] さらに、これらの元素の含有量が上記の範囲内であっても、総量が5%を超えると、導電性が劣化する。従って、上記の元素の一種以上を含有させる場合には、その総量を5%以下に範囲内に制限する必要がある。望ましい範囲は、0.01～2%である。

[0041] 本発明の銅合金は、高温強度を上げる目的で、Cuの一部に代えて、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001～2%含むのが望ましい。以下、これらを「第4群元素」とも呼ぶ。

- [0042] Mg、Li、Caおよび希土類元素は、Cuマトリックス中の酸素原子と結びついて微細な酸化物を生成して高温強度を上げる元素である。その効果は、これらの元素の合計含有量が0.001%以上のときに顕著となる。しかし、その含有量が2%を超えると、上記の効果が飽和し、しかも導電率を低下させ、延性や曲げ加工性を劣化させる等の問題がある。従って、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を含有させる場合の合計含有量は0.001~2%が望ましい。なお、希土類元素は、Sc、Yおよびランタノイドを意味し、それぞれの元素の単体を添加してもよく、また、ミッシュメタルを添加してもよい。
- [0043] 本発明の銅合金は、合金の鑄込み時の液相線と固相線の幅( $\Delta T$ )を拡げる目的で、Cuの一部に代えて、Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含むのが望ましい。以下、これらを「第5群元素」とも呼ぶ。なお、 $\Delta T$ は、急冷凝固の場合には、いわゆる過冷現象により大きくなるが、ここでは、目安として熱平衡状態での $\Delta T$ について考える。
- [0044] これらの元素は、いずれも固相線を低下させて $\Delta T$ を拡げる効果がある。この幅 $\Delta T$ が広がると、鑄込み後から凝固するまでに一定時間を確保できるので、鑄込みが容易になるが、 $\Delta T$ が広すぎると、低温域での耐力が低下し、凝固末期に割れが生じる、いわゆるハンダ脆性が生じる。このため、 $\Delta T$ は50~200°Cの範囲とするのが好ましい。
- [0045] C、NおよびOは通常不純物として含まれる元素である。これらの元素は合金中の金属元素と炭化物、窒化物および酸化物を形成する。これらの析出物または介在物が微細であれば、後述する $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Ag等の析出物と同様に合金の強化、特に高温強度を上げる作用があるので、積極的に添加してもよい。例えば、Oは酸化物を形成して高温強度を上げる効果を有する。この効果は、Mg、Li、Caおよび希土類元素、Al、Si等の酸化物を作りやすい元素を含有する合金において得られやすい。ただし、その場合も固溶Oが残らないような条件を選定する必要がある。残留固溶酸素は、水素雰囲気下での熱処理時に $\text{H}_2\text{O}$ ガスとなって水蒸気爆発を起こす、いわゆる水素病を発生し、ブリストア等が生成して製品の

品質を劣化させることがあるので、注意を要する。

[0046] これらの元素がそれぞれ1%を超えると粗大析出物または介在物となり、延性を低下させる。よって、それぞれ1%以下に制限することが好ましい。更に好ましいのは、0.1%以下である。また、Hは、合金中に不純物として含まれると、H<sub>2</sub>ガスが合金中に残り、圧延疵等の原因となるので、その含有量はできるだけ少ないことが望ましい。

[0047] (B) 析出物および介在物の合計個数について

本発明の銅合金においては、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することが必要である。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。(1)式には、析出物および介在物の粒径の測定値が1.0 μm以上1.5 μm未満の場合、X=1を代入し、(α-0.5) μm以上(α+0.5) μm未満の場合、X=α(αは2以上の整数)を代入すればよい。

[0048] 本発明の銅合金では、Cu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Cr、金属Zrまたは金属Agを微細に析出させることによって、導電率を低下させることなく強度を向上させることができる。これらは、析出硬化により強度を高める。固溶したCr、TiおよびZrは析出によって減少してCuマトリックスの導電性が純Cuのそれに近づく。

[0049] しかし、Cu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Cr、金属Zr、金属Ag、Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物またはZr-Cr化合物等の粒径が10 μm以上と粗大に析出すると、延性が低下して例えばコネクタへの加工時の曲げ加工や打ち抜き時に割れや欠けが発生し易くなる。また、使用時に疲労特性や耐衝撃特性に悪影響を及ぼすことがある。特に、凝固後の冷却時にTi-Cr化合物、Ti-Zr化合物またはZr-Cr化合物等の介在物が粗大に生成すると、その後の加工工程で割れや欠けが生じやすくなる。また、時効処理工程で硬さが増加しすぎるので、Cu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの微細析出を阻害し、銅合金の高強度化ができなくなる。このような問題は、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数と上記(1)式を満たさない場合に顕著となる。

[0050] このため、本発明では、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数と上記(1)式を満足することを必須要件として規定した。望ましい析出物および介在物の合計個数は、下記(2)式を満たす場合であり、更に望ましいのは、下記(3)式を満たす場合である。なお、これらの粒径と、析出物および介在物の合計個数とは、実施例に示す方法により求められる。

$$\log N \leq 0.4742 + 7.9749 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(2)$$

$$\log N \leq 0.4742 + 6.3579 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(3)$$

但し、 $N$ は単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/ $\text{mm}^2$ )、 $X$ は析出物および介在物の粒径( $\mu\text{m}$ )を意味する。

[0051] (C) 結晶組織のアスペクト比について

銅基母相のアスペクト比が5を超えると、銅基母相として実質上等軸としての等方的な特徴は得られなくなる。このような組織では機械的特性(強度、延性、曲げ加工性等)が、例えば圧延方向(圧延方向と平行な方向:ここでは0度方向と定義する)と圧延直角方向(圧延方向と直角な幅方向:ここでは90度方向と定義する)で異なる、すなわち特性の異方性が大きくなるため、成形加工方向、採取方向などが制限されるなどの問題が生じる。また、曲げ加工性自体も劣化する。従って、結晶組織のアスペクト比は5以下とした。アスペクト比は小さい方が良く、4以下が好ましい。3以下であれば更に好ましい。アスペクト比が1に近い値であればより一層好ましい。

[0052] なお、本発明で規定するアスペクト比とは、組織観察の方向に依らず、銅基母相の各結晶粒の(最大径)/(最小径)の値の平均値をいう。結晶粒の「最大径」とはその結晶粒における最も長い径を、結晶粒の「最小径」とはその結晶粒における最も短い径を指し、例えば、光学顕微鏡又は走査電子顕微鏡(SEM)によって組織を数視野撮影し、この組織写真を用いて直線切断法により求めた「最大径」、「最小径」を1.13倍したものをそれぞれ結晶粒の「最大径」、結晶粒の「最小径」とすればよい。

[0053] (D) 結晶粒径について

銅合金の結晶粒径を細かくすると、高強度化に有利であるとともに、延性も向上して曲げ加工性などが向上する。しかし、結晶粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ を下回ると高温強度が

低下しやすくなり、 $35\ \mu\text{m}$ を超えると延性が低下する。従って、結晶粒径は $0.01\sim 35\ \mu\text{m}$ であるのが望ましい。更に望ましい粒径は $0.05\sim 30\ \mu\text{m}$ である。もっとも望ましいのは、 $0.1\sim 25\ \mu\text{m}$ である。なお、銅基母相の平均結晶粒径は、例えば、光学顕微鏡又は走査電子顕微鏡(SEM)によって組織を数視野撮影し、この組織写真を用いて直線切断法により測定した平均切片長さを1.13倍した値である。

[0054] 2. 本発明の銅合金の製造方法について

本発明の銅合金においては、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの微細析出を妨げるCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物が鑄片の凝固直後の時点で生成しやすい。これらの介在物の生成を抑制するためには、凝固後の冷却速度を調整することが最も重要である。また、後述のように、各種特性の等方性を確保すべく銅基母相の結晶粒のアスペクト比を5以下とするためには、溶体化処理および／または熱間圧延を実施する必要がある。しかし、本発明者らの研究により、鑄片温度をある程度まで冷却しておけば、このような熱間プロセスを経ても、上記介在物の生成および粗大化を招くことがないことが明らかとなった。

[0055] そこで、本発明の銅合金の製造方法においては、上記の化学組成を有する銅合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から $900^\circ\text{C}$ までの温度域において、 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却した後、溶体化処理および／または熱間圧延を行うことによって、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であり、しかも、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足させることとした。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/ $\text{mm}^2$ )、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu\text{m}$ )を意味する。

[0056] 上記の溶体化処理および／または熱間圧延の後には、 $600^\circ\text{C}$ 以下の温度域で加工、または、この加工の後に $150\sim 750^\circ\text{C}$ の温度域で保持する熱処理に供することが望ましい。 $600^\circ\text{C}$ 以下の温度域での加工および $150\sim 750^\circ\text{C}$ の温度域で保持する熱処理を複数回行うことが更に望ましい。最後の熱処理の後に、上記の加工を施してもよい。

[0057] (A) 少なくとも鑄造直後の鑄片温度から900°Cまでの温度域における冷却速度:1°C/s以上

Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物は主に900°C以上の温度域で生成する。特に、鑄造直後の鑄片温度から900°Cまでの温度域における冷却速度(この温度域における平均冷却速度)が遅いと、Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物が粗大に生成し、その粒径が10 $\mu$ m以上、更には数百 $\mu$ mに達することがある。このような粗大な介在物が生成した状態では、その後の加工時に割れや折れが発生する恐れがあるだけでなく、これらの化合物形成にCr、Ti、Zrが消費されてしまうため、時効工程でのCu<sub>4</sub>Ti、Cu<sub>9</sub>Zr<sub>2</sub>、ZrCr<sub>2</sub>、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの析出硬化作用が損なわれ、合金を高強度化できなくなる。

[0058] 従って、少なくともこの温度域においては、1°C/s以上の冷却速度で鑄片を冷却する必要がある。冷却速度は大きい程よく、好ましい冷却速度は、2°C/s以上であり、さらに好ましいのは5°C/s以上である。なお、このような冷却速度で鑄片を冷却しておけば、その後に溶体化処理および/または熱間圧延を実施しても、介在物が粗大化することはない。また、冷却速度の上限値については特に限定はないが、この温度域における冷却速度が100°C/sを超える条件とするためには、銅合金の板厚を薄くする必要が生じ、生産性が悪化する。この観点からは、この温度域における冷却速度は100°C/s以下とするのが望ましく、より望ましいのは90°C/s以下である。更に望ましいのは80°C/s以下である。

[0059] (B) 溶体化処理および/または熱間圧延の条件

溶体化処理および/または熱間圧延は、結晶組織の等方化、均質化、細粒化などに有効である。これにより、最終製品の高い強度と優れた加工性を均一、かつ安定に得ることができ、しかも特性の異方性も低減することができる。特に、曲げ加工性を向上させ、曲げ加工性の異方性も低減することができる。

[0060] 溶体化処理および/または熱間圧延は、600°C以上1060°C以下の温度域で行うのが望ましい。600°C未満では結晶組織の等方化、均質化または細粒化ができないおそれがあり、最終製品の銅基母相の結晶粒のアスペクト比を5以下にすることができず、良好な特性が均一に得られず、しかも特性の異方性が大きくなる場合がある。一



方、溶体化処理および／または熱間圧延の温度が1060℃を超えると、結晶粒界が溶融して加工時に割れが発生したり、結晶粒の粗大化に起因して最終製品の特性が低下したり、特性の異方性が大きくなる等の問題が生じるおそれがある。

- [0061] 従って、溶体化処理および／または熱間圧延は、600℃以上1060℃以下の温度域で行うのが望ましい。好ましくは650℃以上1000℃以下、より好ましいのは700℃以上900℃以下である。なお、900～1060℃の温度域では上記介在物の粗大析出や銅基母相の結晶粒粗大化が顕著となるため、この温度域では短時間保持が望ましい。
- [0062] 溶体化処理時間または熱間圧延前の加熱時間が3.0秒未満の場合、溶体化処理温度または熱間圧延前の加熱温度を高く設定しても所望の結晶組織が得られない。従って、600～1060℃の温度域での溶体化処理または熱間圧延前の加熱は、3.0秒以上行うのが望ましい。この時間は、1分以上が望ましく、更には5分以上が望ましい。より望ましいのは10分以上である。これらの時間の上限は特に定めないが、Cr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物、および $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agの粗大析出抑制、結晶粒の粗大化抑制、加熱費用低減の観点から24時間以下とするのが望ましい。なお、溶体化処理温度または熱間圧延前の加熱温度が高い場合には、加熱時間を短くすることができる。高温側の900～1060℃の温度域では短時間保持が望ましい。
- [0063] 熱間圧延を実施する場合の圧下率は特に定めないが、結晶組織の等方化、均質化、細粒化などの観点から、合計圧下率で20%以上とするのが望ましい。より好ましいのは50%以上である。
- [0064] 溶体化処理および／または熱間圧延後の冷却は、上記の介在物および析出物の析出を抑制するため、1℃/s以上の冷却速度で行うことが望ましい。冷却速度は大きい程よく、好ましい冷却速度は、2℃/s以上であり、さらに好ましいのは5℃/s以上である。
- [0065] 溶体化処理および／または熱間圧延前の加熱は、表面の酸化によるスケールの発生を防ぐために、還元性雰囲気中、不活性ガス雰囲気中または20Pa以下の真空中で行うのがよい。このような雰囲気下での処理によって優れたメッキ性も確保される。
- [0066] 溶体化処理および／または熱間圧延は、後述する「600℃以下の温度域での加工」

または「150～750℃の温度域で保持する時効処理」の後に行っても良い。この場合、上記の介在物や析出物の微細析出の観点からは、溶体化処理および／または熱間圧延の後、更に「600℃以下の温度域での加工」または「150～750℃の温度域で保持する時効処理」を行うことが望ましい。

[0067] (C) 溶体化処理および／または熱間圧延の後の加工温度:600℃以下の温度域  
本発明の銅合金の製造方法においては、鑄造して得た鑄片は、所定の条件で冷却された後、上記の溶体化処理および／または熱間圧延、加工、時効熱処理の組み合わせによって最終製品に至る。

[0068] 圧延、線引き等の加工は、600℃以下であればよい。例えば、連続鑄造を採用する場合には、凝固後の冷却過程でこれらの加工を行ってもよい。600℃を超える温度域で加工を行うと、加工時の歪みを充分蓄積できなくなるため、引き続いて行う時効処理で $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 等の析出物、および金属Cr、金属Zr、金属Ag等の金属相を微細に析出させることができなくなり、銅合金の高強度化が不充分となる。

[0069] 加工温度は、低いほど加工時の転位密度が上昇するので、引き続いて行う時効処理で $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Ag等をより微細に析出させることができる。このため、より高い強度を銅合金に与えることができる。従って、好ましい加工温度は、600℃以下であり、より好ましいのは450℃以下である。最も好ましいのは300℃以下である。25℃以下でもよい。

[0070] なお、上記の温度域での加工は、その加工率(断面減少率)を20%以上として行うことが望ましい。より好ましいのは50%以上である。このような加工率での加工を行えば、それによって導入された転位が時効処理時に析出核となるので、析出物の微細化をもたらす、また、析出に要する時間を短縮させ、導電性に有害な固溶元素の低減を早期に実現できる。

[0071] (D) 時効処理条件:150～750℃の温度域で保持する

時効処理は、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agを析出させて銅合金を高強度化し、あわせて導電性に害を及ぼす固溶元素(Cr、Ti等)を低減して導電率を向上させるのに有効である。しかし、その処理温度が150℃未満の場合、析出元素の拡散に長時間を要し、生産性を低下させる。一方、処理温度が750℃を超える

と、析出物が粗大になりすぎて、析出硬化作用による高強度化ができないばかりか、延性、曲げ加工性、耐衝撃性および疲労特性が低下する。このため、時効処理を150～750℃の温度域で行うことが望ましい。望ましい時効処理温度は200～650℃であり、更に望ましいのは、250～550℃である。

[0072] 時効処理時間が30秒未満の場合、時効処理温度を高く設定しても所望の析出量を確保できない。従って、150～750℃の温度域での時効処理を30秒以上行うのが望ましい。この処理時間は5分以上が望ましく、更には10分以上が望ましい。最も望ましいのは15分以上である。処理時間の上限は特に定めないが、処理費用の観点から72時間以下とするのが望ましい。なお、時効処理温度が高い場合には、処理時間を短くすることができる。

[0073] なお、時効処理は、表面の酸化によるスケールの発生を防ぐために、還元性雰囲気中、不活性ガス雰囲気中または20Pa以下の真空中で行うのがよい。このような雰囲気下での処理によって優れたメッキ性も確保される。

[0074] 上記の溶体化処理、熱間圧延、加工および時効処理を実施する順に制限はなく、例えば、溶体化処理の後に加工を実施してもよいし、加工の後に溶体化処理を実施してもよい。また、これらは、必要に応じて繰り返して行ってもよい。繰り返し行えば、1回の処理(加工および時効処理)で行うよりも、短い時間で所望の析出量を得ることができ、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Agをより微細に析出させることができる。

[0075] (E) その他

本発明の銅合金の製造方法において、上記の製造条件以外の条件、例えば溶解、鑄造等の条件については特に限定はないが、例えば、下記のように行えばよい。

[0076] 溶解は、非酸化性または還元性の雰囲気下で行うのがよい。これは、溶銅中の固溶酸素が多くなると後工程で、水蒸気が生成してブリストアが発生する、いわゆる水素病などが起こるからである。また、酸化しやすい固溶元素、例えば、Ti、Cr、Zr、Mg、Li、Caおよび希土類元素、Al、Si等の酸化物を作りやすい元素の粗大酸化物が生成し、これが最終製品まで残存すると、延性、曲げ加工性や疲労特性を著しく低下させる。

[0077] 鋳片を得る方法は、生産性や凝固速度の点で連続鋳造が好ましいが、上述の条件を満たす方法であれば、他の方法、例えばインゴット法でも構わない。また、好ましい鋳込温度は、1250℃以上である。さらに好ましいのは1350℃以上である。この温度であれば、Cr、TiおよびZrを十分溶解させることができ、またCr-Ti化合物、Ti-Zr化合物、Zr-Cr化合物等の介在物、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_9\text{Zr}_2$ 、 $\text{ZrCr}_2$ 、金属Cr、金属Zrまたは金属Ag等を生成させないからである。

[0078] 連続鋳造により鋳片を得る場合には、銅合金で通常行われる黒鉛モールドを用いる方法が潤滑性の観点から推奨される。モールド材質としては主要な合金元素であるTi、CrまたはZrと反応しにくい耐火物、例えばジルコニアを用いてもよい。

### 実施例 1

[0079] 表1に示す化学組成を有する銅合金を高周波溶解炉にて真空溶製し、ジルコニア製の鋳型に深さ20mmまで鋳込み、鋳片を得た。希土類元素は、各元素の単体またはミッシュメタルを添加した。

[0080] 得られた鋳片を、鋳造直後の温度(鋳型から取り出した直後の温度)である900℃から噴霧冷却により冷却した。鋳型に埋め込んだ熱電対によって所定の場所の鋳型の温度変化を計測し、鋳片が鋳型を出た後の表面温度を接触式温度計で数点計測した。これらの結果と伝熱解析との併用によって900℃までの鋳片表面の平均冷却速度を算出した。凝固開始点は、それぞれの成分における溶湯を0.2g用意し、所定の速度での連続冷却中の熱分析によって求めた。得られた鋳片から、切断と切削により厚さ15mm×幅150mm×長さ200mmの圧延素材を作製した。

[0081] その後、本発明例1～10および比較例11～13では表2に示す条件の溶体化処理および/または熱間圧延を行い、比較例14～22では、溶体化熱処理および熱間圧延を行わなかった。これらの圧延素材に室温にて圧下率95%の圧延(1回目圧延)を施して厚さ0.8mmの板材とし、450℃で2時間保持する時効処理(1回目時効)を施し、更に、室温にて圧下率75%の圧延(2回目圧延)を行って厚さ0.2mmとし、350℃で15時間保持する時効処理(2回目時効)を実施した。これらの製造条件を表2に示す。

[0082] このように作製した供試材について、下記の手法により、析出物および介在物の粒径および単位面積当たりの合計個数、平均結晶粒径、アスペクト比、導電率、引張

強度、延性、曲げ加工性および耐熱温度を求めた。これらの結果を表3に示す。

[0083] <析出物および介在物の合計個数>

各供試材の圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、アンモニアおよび過酸化水素水を体積比9:1で混合した腐食液でエッチングした後、光学顕微鏡により100倍の倍率で1mm×1mmの視野を観察した。その後、析出物および介在物の長径(途中で粒界に接しない条件で粒内に最も長く引ける直線の長さ)を測定して得た値を粒径と定義する。(1)式には、析出物および介在物の粒径の測定値が1.0 μm以上1.5 μm未満の場合、 $X=1$ を代入し、 $(\alpha - 0.5) \mu\text{m}$ 以上 $(\alpha + 0.5) \mu\text{m}$ 未満の場合、 $X=\alpha$  ( $\alpha$ は2以上の整数)を代入すればよい。更に、粒径毎に1mm×1mm視野の枠線を交差するものを1/2個、枠線内にあるものを1個として合計個数 $n_1$ 算出し、任意に選んだ10視野における個数 $N(=n_1 + n_2 + \dots + n_{10})$ の平均値( $N/10$ )をその試料のそれぞれの粒径についての析出物および介在物の合計個数と定義する。

[0084] <アスペクト比>

走査電子顕微鏡(SEM)によって組織を数視野撮影し、この組織写真を用いて直線切断法により求めた最大径および最小径を用い、(最大径)/(最小径)の値を算出し、その平均値をアスペクト比とした。

[0085] <導電率>

上記の供試材から長手方向と圧延方向が平行になるように幅10mm×長さ60mmの試験片を採取し、試験片の長手方向に電流を流して試験片の両端の電位差を測定し、4端子法により電気抵抗を求めた。続いてマイクロメータで計測した試験片の体積から、単位体積当たりの電気抵抗(抵抗率)を算出し、多結晶純銅を焼鈍した標準試料の抵抗率 $1.72 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ との比から導電率[IACS(%)]を求めた。

[0086] <引張強度と延性>

圧延方向に対して $0^\circ$ となる方向および $90^\circ$ となる方向からJIS Z 2201に規定される13B号引張試験片を採取して、室温(25℃)で引張試験を行い、引張強さ(TS)および破断延性(EL)を測定した。

[0087] <曲げ加工性>

圧延方向に対して $0^{\circ}$ となる方向および $90^{\circ}$ となる方向から、幅10mm×長さ60mmの試験片を複数採取し、曲げ部の曲率半径(内径)を変えて、 $90^{\circ}$ 曲げ試験を実施した。光学顕微鏡を用いて、試験後の試験片の曲げ部を外径側から観察した。そして、割れが発生しない最小の曲率半径をRとし、試験片の厚さtとの比 $B(=R/t)$ を求めた。

[0088] <耐熱温度>

圧延方向に対して $0^{\circ}$ となる方向および $90^{\circ}$ となる方向から、幅10mm×長さ10mmの試験片を採取し、圧延面に垂直で、且つ圧延方向と平行な断面を鏡面研磨し、正四角錐のダイヤモンド圧子を荷重50gで試験片に押し込み、荷重とくぼみの表面積との比から定義されるビッカース硬度を測定した。更に、これを所定の温度で2時間加熱し、室温まで冷却した後に、再びビッカース硬度を測定し、その硬度が加熱前の硬度の50%になる加熱温度を耐熱温度とした。

[0089] [表1]

表 1  
化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)

合金	No.	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群元素	第2群元素	第3群元素	第1~3群 元素合計	第4群元素	第4群 元素合計	第5群元素	第5群 元素合計
	1	5.52*	0.03	-	6.23*	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	5.22*	6.21*	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	0.13	0.12	4.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	0.15	1.05	-	4.89	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	1.12	1.02	0.61	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	-	1.05	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	7	0.13	-	1.06	-	B:0.0005	-	-	0.0005	-	-	-	-
	8	1.02	2.13	-	0.26	-	Si:2.08, W:1.17, Ni:1.26	-	4.51	-	-	-	-
	9	1.11	2.05	-	-	-	Sn:4.56	-	4.56	-	-	-	-
	10	0.97	1.95	-	-	-	-	-	-	-	-	Hf:0.07	0.07
	11	-	1.97	1.07	-	-	Sn:0.99	-	0.99	Mn:0.31	0.31	In:0.27	0.27
	12	0.02	2.06	-	-	-	-	-	-	Mg:0.02, Ca:0.002	0.022	Ga:0.15, Rb:0.07	0.22

\*は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

Mmnは、ミッシュメタルを意味する。

[0090] [表2]

表 2

区分	合金		製造条件													
			溶体化処理			熱間圧延			1回目圧延		1回目熱処理		2回目圧延		2回目熱処理	
			冷却速度 (°C/s)	温度 (°C)	時間 (min)	加熱温度 (°C)	完了温度 (°C)	合計圧下率 (%)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)
本発明例	1	3	11	850	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	2	4	23	—	—	800	700	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	3	5	25	800	30	770	710	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	4	6	12	750	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	5	7	10	750	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	6	8	20	850	30	830	700	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	7	9	22	850	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	8	10	16	—	—	830	710	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	9	11	25	850	30	820	720	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	10	12	12	—	—	830	700	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
比較例	11	1#	12	920	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	12	2#	10	1000	30	980	870	80	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	13	3	0.2*	850	30	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	14	4	24	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	15	5	23	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	16	6	13	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	17	7	12	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	18	8	21	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	19	9	23	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	20	10	15	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	21	11	23	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15
	22	12	10	—	—	—	—	—	25	0.8	450	2	25	0.2	350	15

「#」は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「\*」は、製造条件、鋼基母相が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

「時間」の「min」は分(minutes)を、「h」は時間(hours)を意味する。

[0091] [表3]



表 3

区分	①	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	特性													
				導電率 (%)	引張強度			延性			曲げ加工性			耐熱強度			
					TS0 (MPa)	TS90 (MPa)	$ \Delta\text{TS} $ (MPa)	EL0 (%)	EL90 (%)	$ \Delta\text{EL} $ (%)	B0	B90	$ \Delta\text{B} $	T0 ( $^{\circ}\text{C}$ )	T90 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$ \Delta\text{T} $ ( $^{\circ}\text{C}$ )	
本発明例	1	△	6.2	1.5	75	682	708	26	18.4	17.2	1.2	0.3	0.8	0.5	510	530	20
	2	○	1.1	1.6	55	885	913	28	15.1	13.6	1.5	0.7	1.4	0.7	470	490	20
	3	◎	0.6	2.1	52	902	938	36	14.8	13.0	1.8	0.9	1.7	0.8	480	510	30
	4	◎	5.6	1.8	50	910	937	27	14.9	13.3	1.6	1.1	1.9	0.8	510	540	30
	5	◎	12.8	1.2	65	826	847	21	16.3	15.1	1.2	0.5	1.1	0.6	520	510	10
	6	○	1.2	2.5	45	1039	1079	40	12.5	10.6	1.9	1.7	2.9	1.2	500	530	30
	7	△	1.5	2.2	43	1058	1101	43	12.0	10.2	1.8	1.9	3.3	1.4	500	530	30
	8	◎	1.7	1.2	50	938	961	23	12.9	11.8	1.1	1.2	1.9	0.7	470	460	10
	9	○	0.2	1.1	48	965	983	18	13.5	12.5	1.0	1.3	1.7	0.4	520	520	0
	10	◎	2.5	1.5	51	931	957	26	13.7	12.2	1.5	1.2	1.9	0.7	560	560	20
比較例	11	×	41.7*	7.5*	31	685	785	102	12.8	7.7	5.1	2.7	9.5	6.8	400	500	100
	12	×	42.5*	8.6*	11	1357	1460	103	6.2	2.6	3.6	5.5	17.5	12.0	300	390	90
	13	×	51.3*	9.7*	68	659	775	116	16.8	12.5	4.3	2.1	10.0	7.9	400	480	80
	14	○	1.8	6.3*	51	865	960	85	13.6	10.0	3.6	1.5	4.0	2.5	410	470	60
	15	◎	2.2	5.5*	47	890	975	80	13.4	10.1	3.3	1.6	3.8	2.2	420	490	70
	16	◎	8.3	6.1*	46	901	987	86	13.7	10.4	3.3	1.8	5.0	3.2	460	520	60
	17	◎	17.1	5.3*	60	822	902	80	15.0	11.4	3.6	1.2	3.3	2.1	430	490	60
	18	○	2.6	5.2*	41	1030	1115	85	11.2	8.2	3.0	2.1	5.0	2.9	430	510	80
	19	△	3.0	6.0*	38	1045	1133	88	10.9	7.4	3.5	2.3	5.0	2.7	430	510	80
	20	◎	3.2	5.7*	45	931	1013	82	11.2	7.6	3.6	1.5	3.8	2.3	390	450	60
	21	○	1.6	6.5*	43	960	1050	90	12.0	8.7	3.3	1.6	3.9	2.3	430	500	70
	22	◎	5.7	5.6*	46	922	1005	83	12.2	8.9	3.3	1.1	3.3	2.2	470	530	60

①の「△」、「○」および「◎」は、それぞれ(1)式、(2)式および(3)式を満たすことを意味する。

①の「×」は、(1)~(3)式で規定されるいずれの関係をも満たさないことを意味する。

[0092] 表2および3に示すように、本発明例1~10では、化学組成、製造条件、銅基母相の結晶組織ならびに析出物と介在物の合計個数が本発明で規定される範囲にあるので、前記(1)~(3)式を満たすとともに、導電率、強度、加工性(延性、曲げ性)、耐熱温度のいずれも高いレベルの値が得られた。更には、それらの特性の異方性が非常に小さいという優れた特長を有していた。

[0093] 一方、比較例11~22は、化学組成、製造条件、析出物と介在物の合計個数、銅基母相の平均結晶粒径、アスペクト比のいずれかが本発明で規定される範囲を外れるため、特性が本発明例よりも劣り、それらの異方性が大きかった。

### 実施例 2

[0094] 表4および5に示す化学組成を有するCu合金を高周波溶解炉にて真空溶製し、鋳鉄製鋳型に鋳込み、厚さ150mm×幅170mm×長さ500mmの鋳片を得た。一部の試験においては鋳型底部に埋め込んだ熱電対によって鋳込み後冷却中の温度履歴を

計測し、伝熱計算との併用によって合金塊中心部の冷却曲線を見積もった。凝固開始後900°Cまでの平均冷却速度は $2 \pm 0.3$ °C/sであった。

- [0095] 得られた鋳片の押し湯部分を切り捨て、熱間鍛造によって、厚さ50mm×幅200mm×長さ1200mmの合金塊を作製した。これらを950°Cに加熱後、熱間圧延によって厚さ10mmまで加工した。なお、圧延終了温度は750~400°C程度であり、圧延終了後は水中冷却した。一部については溶体化熱処理を施し、表面研削を施して厚さ9mmの圧延素材とした。これらの圧延素材に室温にて圧延(1回目圧延)を施して厚さ0.6mmの板材とし、800°Cで30秒保持する2回目の溶体化処理を行った。
- [0096] その後、室温にて厚さ0.4mmまで圧延(2回目圧延)を実施し、所定の条件で時効処理(1回目時効)を施した。更に、室温にて圧延(3回目圧延)を行って厚さ0.2mmとし、所定の条件で時効処理(2回目時効)した。これらの製造条件を表6および7に示す。
- [0097] このように作製した供試材について、析出物および介在物の粒径および単位面積当たりの合計個数、平均結晶粒径、アスペクト比、導電率、引張強度、延性ならびに曲げ加工性を求めた。これらの結果を表8および9に示す。
- [0098] [表4]

表 4

合金 No.	化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)									
	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群 元素	第2群 元素	第3群 元素	第1~3群 元素合計	第4群 元素	第4群 元素合計
13	0.13	0.12	—	0.5	—	—	—	—	Mg:0.01	0.01
14	0.90	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0.51	0.20	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0.89	0.20	—	—	—	—	Ni:0.5	0.5	—	—
17	0.20	0.21	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.20	0.22	—	—	—	Mn:0.5	Zn:0.5	1.0	Ca:0.07	0.07
19	0.52	0.23	—	—	B:0.008	—	—	0.008	—	—
20	0.19	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—
21	0.19	0.60	—	—	—	—	Ni:1.5	1.5	—	—
22	0.28	0.61	—	—	—	—	Ni:0.7	0.7	Mg:0.01, Ca:0.02	0.03
23	0.22	1.00	—	—	—	—	Ni:0.5	0.5	—	—
24	1.02	1.00	—	—	—	—	Ni:0.5	0.5	—	—
25	1.00	1.00	—	—	—	—	Ni:0.8	0.8	—	—
26	1.02	1.01	—	—	—	—	—	—	—	—
27	0.22	1.02	—	—	—	—	—	—	—	—
28	0.20	1.03	—	—	—	—	Ni:1.4	1.4	—	—
29	0.30	1.20	—	0.01	B:0.004	—	Ni:0.2	0.204	—	—
30	0.50	1.20	—	—	—	—	—	—	Mm:0.01	0.01
31	0.30	1.40	—	0.01	B:0.004	—	Ni:0.2	0.204	Mg:0.01	0.01
32	0.19	1.48	—	—	—	Fe:0.2	Ni:0.9	1.1	—	—
33	0.21	1.49	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0.22	1.49	—	0.04	—	—	—	—	—	—
35	0.60	1.50	—	—	B:0.01	—	—	0.01	Mm:0.01	0.01
36	0.20	1.91	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0.19	2.00	—	—	—	—	Ni:0.8	0.8	—	—
38	0.41	2.00	—	—	—	—	Ni:0.5	0.5	Ca:0.05	0.05
39	0.20	2.01	—	—	—	—	Ni:1.5	1.5	—	—
40	0.20	2.90	—	—	—	—	—	—	—	—
41	0.10	0.11	0.40	—	—	—	—	—	—	—
42	0.39	0.60	0.20	—	—	—	—	—	—	—
43	0.20	0.95	0.15	0.02	—	—	—	—	—	—
44	0.19	1.00	0.15	—	—	—	—	—	—	—
45	0.20	1.50	0.15	—	—	—	—	—	—	—

Mmは、ミッシュメタルを意味する。

[0099] [表5]

表 5

合金 No.	化学組成(質量%、残部:Cuおよび不純物)									
	Cr	Ti	Zr	Ag	第1群 元素	第2群 元素	第3群 元素	第1~3群 元素合計	第4群 元素	第4群 元素合計
46	0.20	2.20	0.15	0.05	—	—	—	—	—	—
47	0.22	0.20	0.10	—	—	—	Ni:0.8	0.8	—	—
48	0.20	0.60	0.10	—	P:0.05	—	Ni:0.1	0.15	—	—
49	0.50	0.20	0.08	0.04	—	Al:0.03	Zn:0.1	0.13	—	—
50	0.90	0.20	0.08	—	—	Fe:0.02, Si:0.01	—	0.03	—	—
51	1.00	1.10	0.08	0.01	B:0.005	—	Ni:0.1	0.105	—	—
52	0.19	1.97	0.08	—	—	—	—	—	—	—
53	0.20	0.19	0.05	0.02	—	—	—	—	—	—
54	0.19	0.20	0.05	—	B:0.05	—	—	0.05	—	—
55	0.20	0.20	0.05	—	B:0.05	—	Ni:0.6	0.65	Ca:0.02	0.02
56	0.50	0.20	0.02	—	—	—	—	—	—	—
57	0.92	0.20	0.02	—	—	—	—	—	—	—
58	0.43	1.00	0.02	—	—	—	—	—	—	—
59	0.21	2.10	0.02	—	—	—	—	—	—	—
60	0.71	1.02	0.01	0.05	—	—	Ni:0.9	0.9	—	—
61	0.95	1.02	0.01	—	P:0.02	Sn:0.01	Zn:0.02	0.05	—	—
62	0.20	2.05	0.01	0.05	—	—	—	—	—	—
63	0.20	5.1*	0.08	—	—	—	—	—	—	—
64	0.20	5.2*	0.15	0.08	P:0.1	—	Zn:0.2	0.3	—	—
65	0.20	5.2*	—	—	B:0.002	—	Ni:0.8	0.802	—	—
66	0.20	5.3*	0.08	0.05	—	Co:0.05	—	0.05	—	—
67	2.00	0.005*	—	—	—	—	—	—	—	—
68	1.00	0.005*	—	—	—	—	—	—	—	—
69	0.20	5.5*	—	—	—	Co:0.2, Al:0.1	—	0.3	—	—
70	0.50	5.5*	—	—	—	—	—	—	—	—
71	1.00	6.1*	—	0.1	—	Sn:0.2	Zn:0.1	0.3	—	—
72	0.005*	1.00	—	—	—	—	Ni:0.5	0.5	—	—
73	0.005*	2.00	—	—	—	—	Ni:1.0	1.0	—	—
74	8.5*	6.5*	5.6*	—	—	—	—	—	—	—
75	5.2*	1.50	—	—	B:0.01	—	—	0.01	—	—
76	5.2*	0.005*	—	—	P:0.2	Sn:0.4, Al:0.3	—	0.9	—	—

\* は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[0100] [表6]

表 6

区分	合金 No.	製造条件														
		溶体化		1回目圧延		溶体化		2回目圧延		1回目時効		3回目圧延		2回目時効		
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	
本 発 明 例	23	13	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.2	450	2	25	0.1	350	16
	24	13	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	300	24
	25	14	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	16
	26	15	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	27	16	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	28	16	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	29	17	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.2	450	2	25	0.1	350	8
	30	17	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.1	350	8
	31	18	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	32	18	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	33	19	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	34	19	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	35	20	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	36	21	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	37	22	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	38	23	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	39	23	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	40	24	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	41	25	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	42	26	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	43	27	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	44	27	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	45	28	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	46	28	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	47	29	800	0.5	100	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	48	29	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	49	30	850	0.5	300	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	50	30	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	51	31	800	0.5	600	0.6	800	0.5	25	0.4	250	3	25	0.2	400	8
	52	31	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	400	4
	53	32	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	600	0.5	25	0.2	270	15
	54	32	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	270	4
	55	33	800	1.0	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	10
	56	33	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
	57	34	750	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	58	34	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4
59	35	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8	
60	36	800	2.0	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8	

「時間」の「h」は時間(hours)を、「min」は分(minutes)をそれぞれ意味する。

[0101] [表7]

表 7

区分	合金 No.	製造条件														
		溶体化		1回目圧延		溶体化		2回目圧延		1回目時効		3回目圧延		2回目時効		
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	厚さ (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	
本発明例	61	37	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	62	38	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	63	39	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	64	40	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.2	450	2	25	0.1	350	8
	65	41	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	66	42	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	67	43	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	68	44	800	1.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	69	45	800	2.0	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	70	45	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	400	4
	71	46	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.2	450	2	25	0.1	350	8
	72	47	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	73	48	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	74	49	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	75	50	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	76	51	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	77	51	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	400	4
	78	52	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	79	53	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	80	54	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	81	55	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	82	56	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	83	57	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	84	58	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
	85	59	850	0.5	20	0.6	800	0.5	25	0.4	600	0.5	50	0.2	400	4
	86	60	800	0.5	15	0.6	800	0.5	25	0.4	500	0.5	100	0.2	400	4
	87	60	—	—	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	400	4
	88	61	850	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	250	5	100	0.2	250	0.5
	89	62	800	2.0	25	0.6	800	0.5	25	0.2	450	2	600	0.1	250	0.5
	比較例	90	63 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350
91		64 <sup>#</sup>	1000	1.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
92		65 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
93		66 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
94		67 <sup>#</sup>	800	0.5	25	0.6	—	—	25	0.4	400	2	25	0.2	350	16
95		68 <sup>#</sup>	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	4
96		69 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
97		70 <sup>#</sup>	1000	2.0	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
98		71 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	—	—	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
99		72 <sup>#</sup>	800	1.0	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	8
100		73 <sup>#</sup>	900	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	25	0.2	350	4
101	74 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	4	
102	75 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	4	
103	76 <sup>#</sup>	1000	0.5	25	0.6	950	30.0	25	0.4	400	2	25	0.2	350	16	

「#」は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れることを意味する。  
 「時間」の「h」は時間 (hours) を、「min」は分 (minutes) をそれぞれ意味する。

[0102] [表8]

表 8

区分	①	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	特性										
				導電率 IACS (%)	引張強度			延性			曲げ加工性			
					TS0 (MPa)	TS90 (MPa)	$ \Delta\text{TS} $ (MPa)	EL0 (%)	EL90 (%)	$ \Delta\text{EL} $ (%)	B0 R/t	B90 R/t	$ \Delta\text{B} $ R/t	
23	◎	6.7	3.6	55	666	687	21	15.2	13.4	1.8	0.5	1.1	0.6	
24	◎	6.3	2.8	45	600	620	20	13.5	11.9	1.6	1.0	1.5	0.5	
25	◎	6.0	1.9	38	821	846	25	12.1	10.8	1.3	2.0	3.3	1.3	
26	◎	5.4	2.3	45	836	862	26	12.9	11.4	1.5	0.2	0.4	0.2	
27	◎	5.6	2.0	40	826	854	28	13.2	11.8	1.4	0.4	0.8	0.4	
28	◎	6.2	2.3	25	790	813	23	11.8	10.6	1.2	1.5	2.6	1.1	
29	◎	4.8	3.5	42	738	758	20	11.8	10.7	1.1	0.2	0.5	0.3	
30	◎	5.1	1.5	38	690	707	17	13.1	11.8	1.3	1.5	2.6	1.1	
31	◎	6.0	1.9	35	781	805	24	13.4	11.7	1.7	0.2	0.5	0.3	
32	◎	6.3	1.4	33	790	816	26	12.2	10.9	1.3	0.5	1.0	0.5	
33	◎	4.8	1.8	45	843	876	33	12.6	11.1	1.5	0.2	0.4	0.2	
34	◎	5.2	1.5	40	850	880	30	11.8	10.7	1.1	0.4	0.7	0.3	
35	◎	4.5	1.9	35	925	963	38	12.0	10.8	1.2	0.6	1.1	0.5	
36	◎	4.7	2.2	25	929	961	32	12.1	10.6	1.5	0.6	1.2	0.6	
37	◎	4.3	2.0	26	932	961	29	12.2	10.9	1.3	0.6	1.1	0.5	
38	◎	4.1	1.8	19	1014	1051	37	12.1	11.0	1.1	2.5	3.7	1.2	
39	◎	4.3	1.5	17	1020	1060	40	10.9	9.9	1.0	2.0	3.5	1.5	
40	◎	3.6	1.9	16	1004	1040	36	11.0	9.8	1.2	2.0	3.4	1.4	
41	◎	3.8	1.8	15	1004	1039	35	11.2	9.9	1.3	2.0	3.6	1.6	
42	◎	3.4	1.8	18	1006	1044	38	11.1	10.0	1.1	2.0	3.5	1.5	
43	◎	4.0	2.1	19	1018	1058	40	11.3	9.9	1.4	2.0	3.3	1.3	
44	◎	4.3	1.5	16	1022	1061	39	11.2	9.9	1.3	2.5	4.0	1.5	
45	◎	3.8	2.2	18	1020	1053	33	12.1	10.8	1.3	2.5	3.8	1.3	
46	◎	4.0	1.4	15	1025	1061	36	11.2	10.1	1.1	2.5	4.1	1.6	
47	◎	4.5	1.9	16	1053	1091	38	10.2	9.3	0.9	2.0	3.3	1.3	
48	◎	4.7	1.6	14	1055	1092	37	9.1	8.3	0.8	3.0	4.5	1.5	
49	◎	4.3	1.9	17	1053	1089	36	9.2	8.1	1.1	2.0	3.2	1.2	
50	◎	4.5	1.3	15	1056	1094	38	9.1	8.2	0.9	3.0	4.6	1.6	
51	◎	4.1	2.2	19	1091	1130	39	10.2	9.5	0.7	2.0	3.2	1.2	
52	◎	4.3	1.5	13	1102	1140	38	9.1	8.5	0.6	3.0	4.6	1.6	
53	◎	3.8	1.1	15	1105	1146	41	10.1	9.3	0.8	2.0	2.9	0.9	
54	◎	4.0	1.3	10	1110	1150	40	9.3	8.8	0.5	2.5	4.0	1.5	
55	◎	3.3	1.8	18	1107	1145	38	11.1	10.1	1.0	2.5	3.6	1.1	
56	◎	3.4	1.4	15	1112	1151	39	9.1	8.5	0.6	2.5	4.1	1.6	
57	◎	3.2	2.0	16	1107	1143	36	11.2	10.3	0.9	2.5	3.5	1.0	
58	◎	3.5	1.5	12	1113	1150	37	9.3	8.5	0.8	2.5	4.0	1.5	
59	◎	3.0	2.1	18	1109	1147	38	10.1	9.4	0.7	2.5	3.6	1.1	
60	◎	2.6	2.0	16	1138	1181	43	9.1	8.5	0.6	3.0	4.6	1.6	

①の「◎」は、(3)式を満たすことを意味する。

[0103] [表9]

表 9

区分	①	平均結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	アスペクト比	特性											
				導電率			引張強度			延性			曲げ加工性		
				IACS (%)	TS0 (MPa)	TS90 (MPa)	$ \Delta\text{TS} $ (MPa)	EL0 (%)	EL90 (%)	$ \Delta\text{EL} $ (%)	B0 R/t	B90 R/t	$ \Delta\text{B} $ R/t		
本発明例	61	◎	2.4	2.1	11	1152	1194	42	8.9	8.4	0.5	3.0	4.5	1.5	
	62	◎	2.3	1.8	12	1152	1193	41	9.0	8.5	0.5	3.0	4.5	1.5	
	63	◎	1.2	1.9	11	1154	1196	42	8.8	8.4	0.4	3.0	4.6	1.6	
	64	◎	0.7	3.3	9	1279	1327	48	9.3	8.5	0.8	3.5	5.0	1.5	
	65	◎	7.2	1.8	50	673	692	19	14.1	12.3	1.8	0.5	0.9	0.4	
	66	◎	6.0	1.9	28	929	962	33	12.2	10.7	1.5	0.6	1.1	0.5	
	67	◎	5.8	2.2	20	1004	1039	35	12.1	10.5	1.6	1.8	3.0	1.2	
	68	◎	4.5	2.1	18	1014	1051	37	12.2	10.5	1.7	1.9	3.0	1.1	
	69	◎	3.4	1.8	17	1109	1148	39	11.1	10.1	1.0	2.5	3.7	1.2	
	70	◎	3.7	1.4	15	1115	1155	40	10.2	9.4	0.8	2.8	4.1	1.3	
	71	◎	1.1	3.5	12	1183	1226	43	9.1	8.6	0.5	2.5	3.6	1.1	
	72	◎	4.7	2.3	38	760	782	22	14.1	12.2	1.9	0.2	0.5	0.3	
	73	◎	5.6	1.9	29	929	964	35	12.2	11.0	1.2	0.6	1.1	0.5	
	74	◎	5.0	1.8	40	836	862	26	13.1	11.6	1.5	0.2	0.4	0.2	
	75	◎	4.1	2.0	38	826	851	25	12.2	11.1	1.1	2.0	3.2	1.2	
	76	◎	3.2	2.1	18	1034	1064	30	10.1	9.3	0.8	2.5	3.8	1.3	
	77	◎	3.3	1.3	15	1052	1085	33	10.5	10.0	0.5	3.0	4.6	1.6	
	78	◎	2.1	2.1	14	1148	1193	45	9.0	8.5	0.5	3.0	4.5	1.5	
	79	◎	6.0	2.2	40	768	783	15	12.9	11.3	1.6	0.2	0.5	0.3	
	80	◎	5.6	1.7	45	756	774	18	13.0	11.2	1.8	0.2	0.4	0.2	
81	◎	5.0	1.8	45	836	861	25	10.2	9.7	0.5	2.0	3.1	1.1		
82	◎	4.1	1.8	42	836	859	23	13.2	12.0	1.2	0.2	0.3	0.1		
83	◎	4.5	2.1	37	826	847	21	12.1	10.9	1.2	2.0	3.3	1.3		
84	◎	3.3	2.0	17	1014	1049	35	12.0	10.9	1.1	2.5	3.6	1.1		
85	◎	1.4	1.1	14	1168	1204	36	9.0	8.4	0.6	3.0	4.6	1.6		
86	◎	1.7	1.2	15	1018	1047	29	12.2	10.7	1.5	2.5	4.0	1.5		
87	◎	1.8	1.5	12	1032	1060	28	10.1	9.3	0.8	2.5	4.1	1.6		
88	◎	0.8	2.3	15	1008	1033	25	10.9	9.8	1.1	2.0	3.1	1.1		
89	◎	0.7	3.2	10	1160	1203	43	9.5	8.9	0.6	2.5	4.0	1.5		
比較例	90	×	38.7*	6.1*	2	1293	1378	85	8.2	4.4	3.8	15	19.5	4.5	
	91	×	39.5*	5.8*	1	1305	1386	81	8.3	4.7	3.6	18	23.2	5.2	
	92	×	41.3*	5.5*	1	1209	1292	83	8.4	4.6	3.8	12	16.3	4.3	
	93	×	40.6*	6.2*	1	1317	1442	125	8.4	4.7	3.7	20	25.9	5.9	
	94	◎	5.1	10.1*	11	690	795	105	15.2	9.9	5.3	7	10.5	3.5	
	95	◎	5.8	2.5	12	648	724	76	17.2	11.0	6.2	6	9.6	3.6	
	96	×	37.6*	5.7*	1	1200	1306	106	8.3	4.8	3.5	15	20.5	5.5	
	97	×	36.8*	6.0*	1	1339	1451	112	8.2	4.7	3.5	15	20.3	5.3	
	98	×	38.2*	12.9*	1	1421	1546	125	8.1	4.5	3.6	27	33.2	6.2	
	99	◎	2.9	3.1	5	964	1049	85	9.1	5.3	3.8	5	8.5	3.5	
	100	◎	2.2	3.7	1	1142	1232	90	8.2	4.8	3.4	15	20.2	5.2	
101	×	35.7*	5.3*	1	1516	1647	131	8.1	4.6	3.5	30	36.3	6.3		
102	×	38.3*	6.4*	2	1059	1167	108	8.3	5.0	3.3	10	14.5	4.5		
103	×	41.2*	6.2*	12	748	831	83	11.1	7.7	3.4	6	9.6	3.6		

①の「◎」は、(3)式を満たすことを意味する。

①の「×」は、(1)～(3)式で規定されるいずれの関係をも満たさないことを意味する。

[0104] 表8および9に示すように、本発明例23～89では、引張強度、延性および曲げ加工性がいずれも良好であった。なお、曲げ加工性Bはgood wayの値がbad wayのそれと同等かそれ以上(Bの値で言うとそれ以下)であったので、表8および9にはbad wayについてのみ記載してある。



[0105] 一方、比較例90～103は、化学組成が本発明で規定される範囲を外れ、引張強度、延性および曲げ加工性がいずれかの性能に劣っていた。

### 実施例 3

[0106] 表4に示す合金No.31について、横引きおよび縦引きの連続鋳造を実施し、合金No.41についてダービル法により金型鋳造した。なお、溶解は高周波炉にて行い、酸化防止の目的で溶湯全体を十分覆うように木炭粒を添加した。

[0107] (1)本発明例104の横引き連続鋳造では、溶解炉から上注ぎにて保持炉に注湯したが、その後は同様に木炭を添加して酸化を防止し、グラファイト鋳型を用いた間欠引き抜きで80×250mm断面の鋳片を得た。平均引き抜き速度は50mm/minであった。

[0108] (2)本発明例105の縦引き法では、タンディッシュに注湯後は同じく木炭で酸化を防止し、タンディッシュから鋳型内へはジルコニア製浸漬ノズルで同じく木炭粉末で覆った層を介して溶湯プール中へ連続注湯した。鋳型は銅合金製水冷鋳型を用い、平均速度70mmで連続引き抜きし、断面が100mm×400mmの鋳片を得た。

[0109] (3)本発明例106のダービル鋳造では、図6(a)に示すような状態で金型を保持し、木炭粉末で還元雰囲気確保しながら金型に注湯した後、これを図6(b)に示す様に傾転して図6(c)の状態凝固させて厚さ100mm×幅400mm×高さ600mmの鋳片を製作した。

[0110] なお、連続鋳造時における凝固・冷却中の鋳片中心部の冷却速度は、鋳型を出た後の表面で測温した温度履歴と伝熱計算との併用によって算出した。ダービル鋳造時の冷却速度は実施例1と同様に鋳型側部に埋め込んだ熱電対による測温と伝熱計算を併用して行った。

[0111] 得られた鋳片は表面研削し、必要に応じて熱間鍛造と熱間圧延を施した後、表10に示す条件で、溶体化、冷間圧延、溶体化、冷間圧延および熱処理を施し、最終的にそれぞれ厚さ0.2mmの薄帯を得た。

[0112] 得られた薄帯を用い、上記と同様に、導電率、引張強度、延性および曲げ加工性を調査した。これらの結果も表10に併記する。

[0113] [表10]

表 10

区分	合金 No.	溶体化		1回目圧延		溶体化		2回目圧延		1回目時効		3回目圧延		2回目時効		導電率		引張強度		延性		曲げ加工性			
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (min)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	LACS (%)	TS0 (MPa)	TS90 (MPa)	TS1 (MPa)	EL0 (%)	EL90 (%)	ΔEL (%)	B0 R/t
本発明例	104	-	-	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	25	0.2	350	4	21.5	1080	1115	35	9.2	8.4	0.8	1.4	2.6	1.2
本発明例	105	825	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	450	2	200	0.2	300	8	23.0	1052	1082	31	8.7	8.1	0.6	1.4	2.9	1.5
本発明例	106	800	0.5	25	0.6	800	0.5	25	0.4	400	2	200	0.2	300	8	55.0	702	722	20	13.6	12.3	1.3	0.5	1.1	0.6

「時間」の「h」は時間(hours)を、「min」は分(minutes)をそれぞれ意味する。

[0114] 表10に示すように、本発明例104~106のいずれの鑄造法においても高い導電率、

引張強度、伸び、曲げ加工性が得られ、本発明方法が実際の鑄造機に適用できることが分かった。

#### 実施例 4

[0115] 表4に示す合金No.14、16、21、23、27、29、35、39、47および60を高周波溶解炉にて真空溶製し、鑄鉄製鑄型に鑄込み、厚さ150mm、幅170mm、長さ500mmの鑄片を得た。希土類元素は、各元素の単体またはミッシュメタルを添加した。熱間鍛造と熱間圧延によって直径が20mmの棒材を作成した。一部については溶体化処理を施した後、表面研削し、直径が10mmまで冷間圧延し、所定の条件で熱処理した。一部についてはさらに直径5mmまで室温で線引きし、所定の条件で熱処理した。これらについて、引張試験、導電率、伸びおよび耐熱温度を調査した結果を表11に示す。

[0116] [表11]

表 11

区分	合金 No.	溶体化		1回目加工(圧延)		1回目時刻		2回目加工(線引き)		2回目時刻		特性			
		温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	直径 (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	直径 (mm)	温度 (°C)	時間 (h)	TS (MPa)	IACS (%)	EL (%)	耐熱温度 (°C)
	107	800	0.5	25	10	400	2	-	-	-	-	892	35	5.3	500
	108	800	0.5	25	10	400	2	200	5	300	8	915	38	6.5	500
	109	800	0.5	25	10	400	2	-	-	-	-	952	25	4.9	500
	110	800	0.5	25	10	400	2	-	-	-	-	1061	15	5.0	500
	111	850	0.5	50	10	400	2	-	-	-	-	1042	14	4.5	500
	112	800	0.5	100	10	400	2	-	-	-	-	1075	15	3.0	500
	113	900	0.5	200	10	450	1	25	5	350	4	1143	16	2.5	560
	114	800	0.5	200	10	450	1	-	-	-	-	1164	11	2.0	500
	115	800	0.5	25	10	400	2	-	-	-	-	824	32	6.8	550
	116	800	0.5	150	10	500	0.5	25	6	300	16	1032	14	4.9	550
本発明例															

[0117] 表11に示すように、本発明例107～116はいずれも、引張強度、導電性および延性のバランスに優れており、しかも耐熱性にも優れていた。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明によれば、Be等の環境に有害な元素を含まない銅合金であって、製品バリエーションが豊富であり、更に、高温強度、延性および曲げ加工性にも優れ、更に、安全工具用材料に要求される性能、即ち、熱伝導度、耐摩耗性および耐火花発生性にも優れる銅合金、およびその製造方法を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0119] [図1]非特許文献1に記載されたBe等の有害元素を含まない銅合金の引張強度と導電率との関係を整理したものである。

[図2]Ti-Cr二元系状態図である。

[図3]Zr-Cr二元系状態図である。

[図4]Ti-Zr二元系状態図である。

[図5]導電率と熱伝導度との関係を示す図である。

[図6]ダービル法による鑄造方法を示す模式図である。

## 請求の範囲

- [1] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$  m)を意味する。

- [2] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$  m)を意味する。

- [3] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [4] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [5] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [6] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中か

ら選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$  m)を意味する。

- [7] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$  m)を意味する。

- [8] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にMg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$  m以上のものの粒径と、析出



物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [9] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびに、Bi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含有し、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [10] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [11] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5.0%以下含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.01~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$ m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu$ m)を意味する。

- [12] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、更に下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu$ m以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [13] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [14] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [15] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた1種以上の成分を総量で5%以下含み、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ば

れた1種以上を合計で0.001~2%含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~0.3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3.0%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

- [16] 質量%で、Cr:0.01~5%、Ti:0.01~5%およびZr:0.01~5%の中から選ばれた2種以上、ならびにAg:0.01~5%を含有し、下記の第1群から第3群までのうち少なくとも1つの群の中選ばれた2種以上の成分を総量で5%以下含み、Mg、Li、Caおよび希土類元素の中から選ばれた1種以上を合計で0.001~2%含み、更にBi、Tl、Rb、Cs、Sr、Ba、Tc、Re、Os、Rh、In、Pd、Po、Sb、Hf、Au、PtおよびGaの中から選ばれた1種以上を総量で0.001~3%含み、残部がCuおよび不純物からなり、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であるとともに、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足することを特徴とする銅合金。

第1群:質量%で、それぞれ0.001~0.5%のP、S、AsおよびPb、ならびに0.0001~0.5%のB

第2群:質量%で、それぞれ0.01~5%のSn、Mn、Fe、Co、Al、Si、Nb、Ta、Mo、V、WおよびGe

第3群:質量%で、それぞれ0.01~3%のZn、Ni、Te、CdおよびSe

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

[17] 結晶粒径が0.01~35 μmであることを特徴とする請求項1から16までのいずれかに記載の銅合金。

[18] 請求項1から16までのいずれかに記載の化学組成を有する銅合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から900℃までの温度域において1℃/s以上の冷却速度で冷却した後、溶体化処理および/または熱間圧延を行うことを特徴とする、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足する銅合金の製造方法。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

[19] 請求項1から16までのいずれかに記載の化学組成を有する銅合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から900℃までの温度域において1℃/s以上の冷却速度で冷却した後、溶体化処理および/または熱間圧延を行い、その後600℃以下の温度域で加工することを特徴とする、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1 μm以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足する銅合金の製造方法。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/mm<sup>2</sup>)、Xは析出物および介在物の粒径(μm)を意味する。

[20] 請求項1から16までのいずれかに記載の化学組成を有する銅合金を溶製し、鑄造して得た鑄片を、少なくとも鑄造直後の鑄片温度から900℃までの温度域において1℃/s以上の冷却速度で冷却した後、溶体化処理および/または熱間圧延を行い、その後600℃以下の温度域で加工し、更に150~750℃の温度域で保持する熱処理

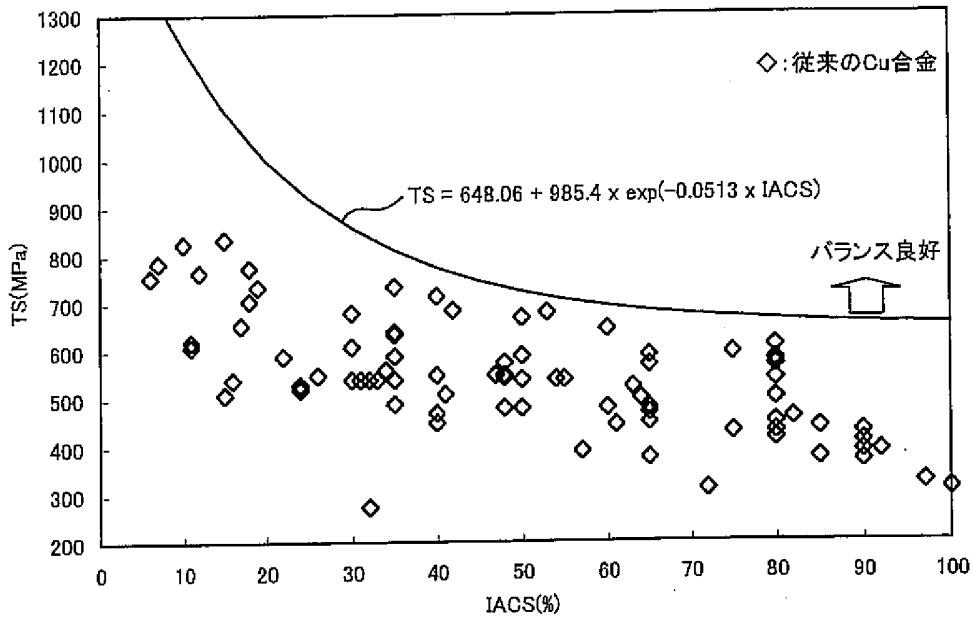
に供することを特徴とする、銅基母相の結晶粒のアスペクト比が5以下であり、合金中に存在する析出物および介在物のうち粒径が1  $\mu\text{m}$ 以上のものの粒径と、析出物および介在物の合計個数とが下記(1)式を満足する銅合金の製造方法。

$$\log N \leq 0.4742 + 17.629 \times \exp(-0.1133 \times X) \quad \dots(1)$$

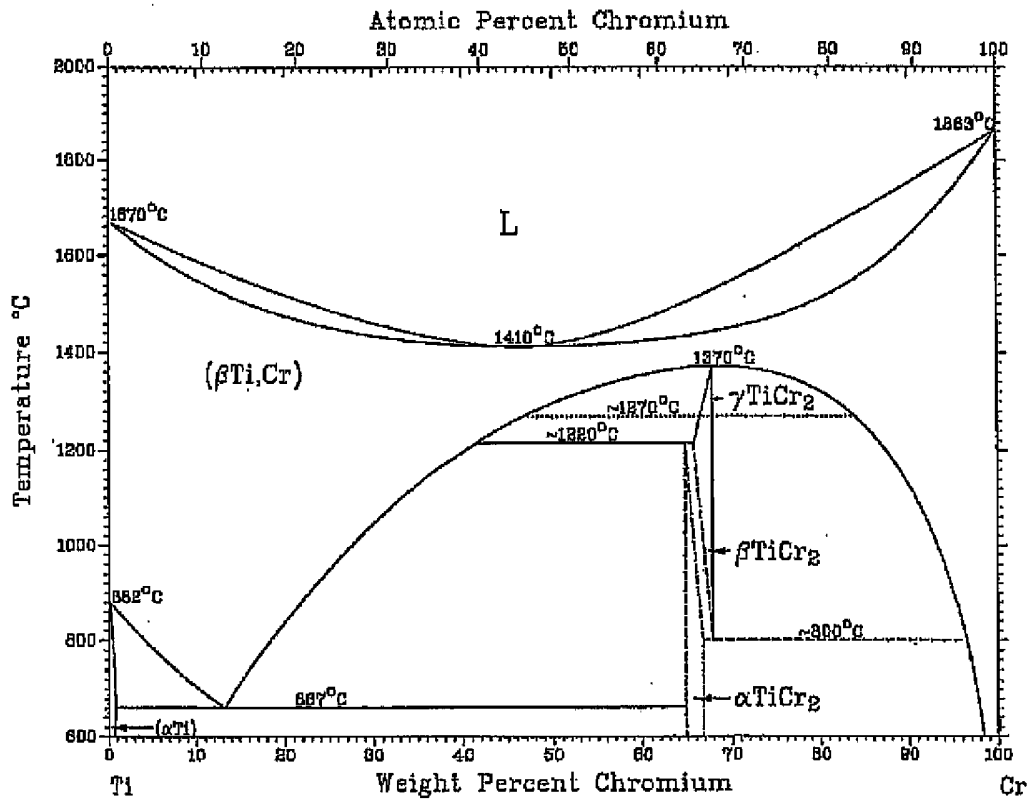
但し、Nは単位面積当たりの析出物および介在物の合計個数(個/ $\text{mm}^2$ )、Xは析出物および介在物の粒径( $\mu\text{m}$ )を意味する。

- [21] 溶体化処理および／または熱間圧延、600°C以下の温度域での加工、ならびに150～750°Cの温度域で保持する熱処理を複数回行うことを特徴とする請求項20に記載の銅合金の製造方法。
- [22] 最後の熱処理の後に、600°C以下の温度域での加工を行うことを特徴とする請求項20または21に記載の銅合金の製造方法。

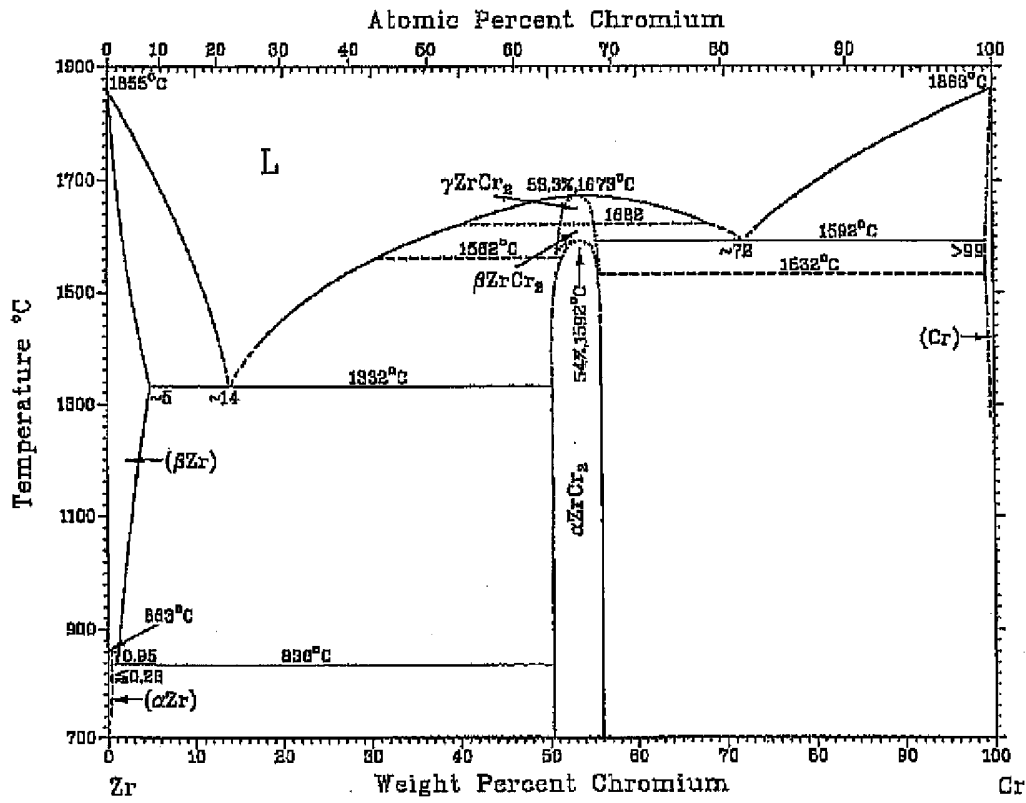
[図1]



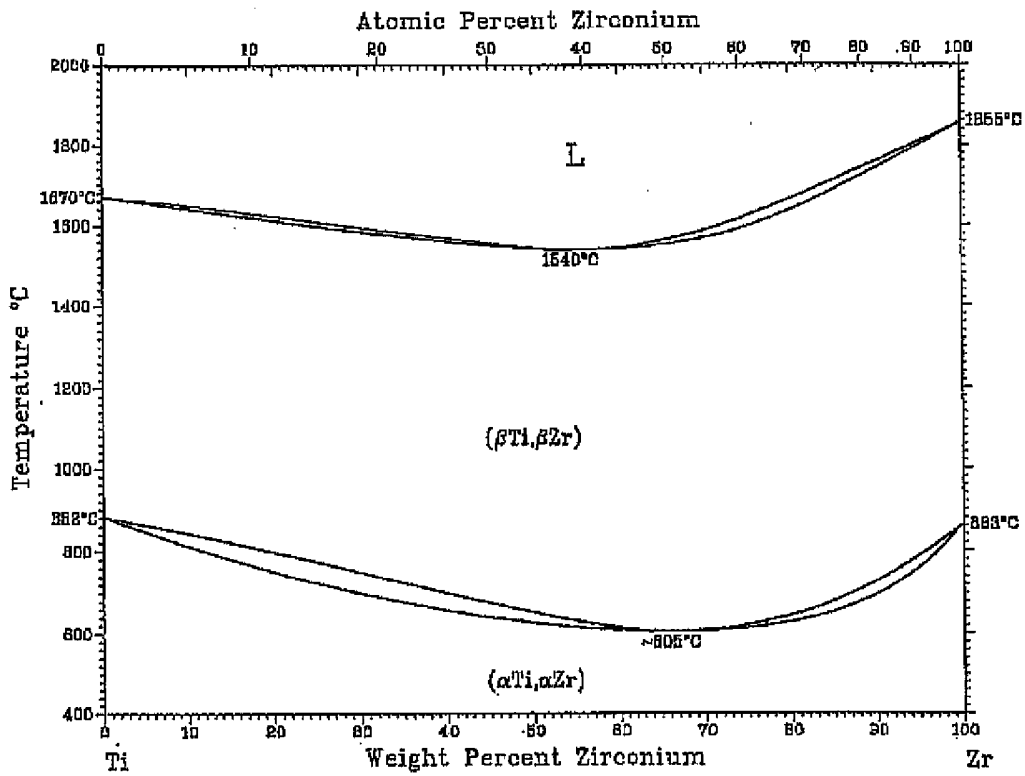
[図2]



[図3]

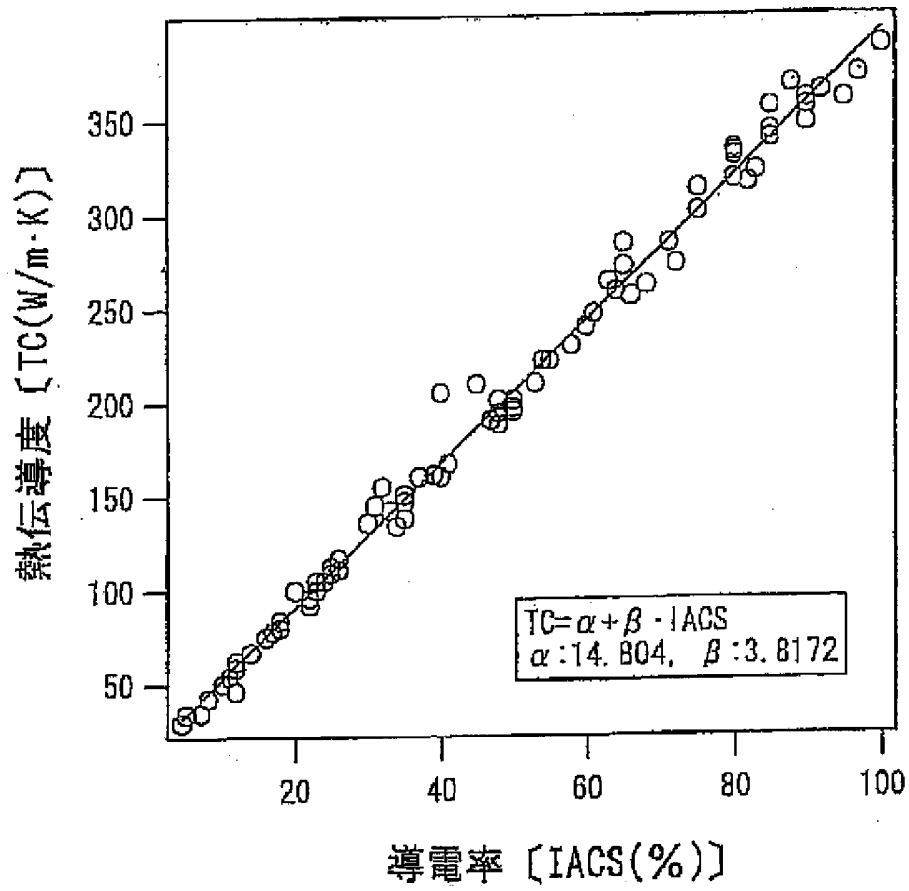


[図4]

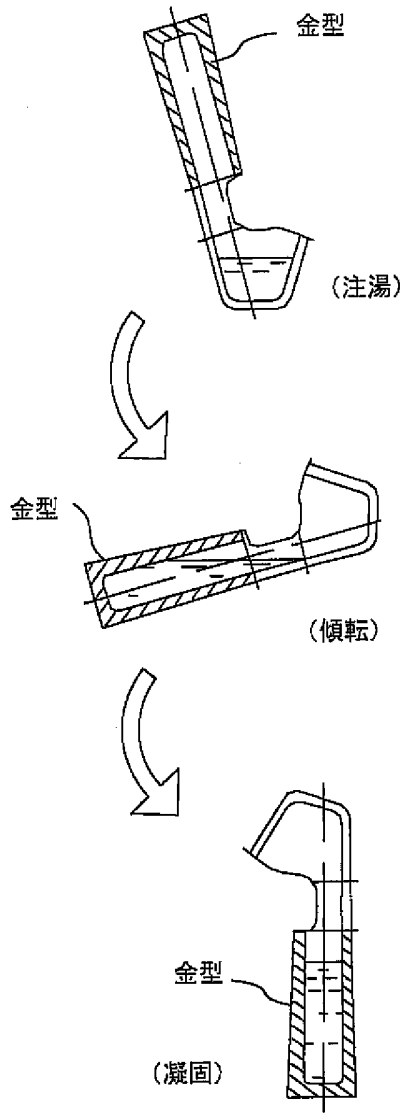




[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/306315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
**C22C9/00**(2006.01), **C22C9/01**(2006.01), **C22C9/02**(2006.01), **C22C9/05**(2006.01),  
**C22C9/06**(2006.01), **C22C9/08**(2006.01), **C22C9/10**(2006.01), **C22F1/08**(2006.01),  
**C22F1/00**(2006.01)  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**C22C9/00-9/10**, **C22F1/00-3/02**

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 1996-2006  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-003963 A (Nippon Steel Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims; Par. Nos. [0010], [0015] to [0016] (Family: none)	1-20 21
X Y	JP 11-080915 A (Mitsubishi Materials Corp.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Par. Nos. [0010], [0017] to [0019] (Family: none)	1-8, 17-20, 22 21
X Y	JP 2004-160543 A (Mitsubishi Materials Corp.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; Par. Nos. [0013], [0019], [0028] to [0029] (Family: none)	1, 3, 9, 11, 17-20 21

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 June, 2006 (13.06.06)	Date of mailing of the international search report 20 June, 2006 (20.06.06)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-231445 A (Japan Energy Corp.), 20 August, 1992 (20.08.92),	3, 4, 7, 8, 17-20, 22
Y	Claims; Par. No. [0016]: tables 1, 2 (Family: none)	21
X	JP 09-078162 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.),	3, 5, 7, 17-20, 22
Y	25 March, 1997 (25.03.97), Claims; examples & EP 798935 A2                      & US 5677788 A1	21
X	JP 10-287939 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.),	5-8, 13-20
Y	27 October, 1998 (27.10.98), Claims; examples & EP 992860 A2                      & US 6148172 A1	21
Y	JP 07-258803 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.),	21
	09 October, 1995 (09.10.95), Claims; examples (Family: none)	
A	JP 2004-143469 A (Nikko Kinzoku Kako Kabushiki Kaisha),	1-22
	20 May, 2004 (20.05.04), Full text & US 2004-252827 A1	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C9/00(2006.01), C22C9/01(2006.01), C22C9/02(2006.01), C22C9/05(2006.01), C22C9/06(2006.01), C22C9/08(2006.01), C22C9/10(2006.01), C22F1/08(2006.01), C22F1/00(2006.01)		
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. C22C9/00-9/10, C22F1/00-3/02		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-003963 A (新日本製鐵株式会社) 2002.01.09, 特許請求の範囲、【0010】、【0015】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-20 21
X Y	JP 11-080915 A (三菱マテリアル株式会社) 1999.03.26, 特許請求の範囲、【0010】、【0017】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1-8, 17-20, 22 21
X	JP 2004-160543 A (三菱マテリアル株式会社) 2004.06.10,	1, 3, 9, 11, 17-
<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。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.06.2006	国際調査報告の発送日 20.06.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9833

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	特許請求の範囲、【0013】、【0019】、【0028】－【0029】 (ファミリーなし)	20 21
X	JP 04-231445 A (日本鋳業株式会社) 1992. 08. 20, 特許請求の範囲、【0016】、【表1】、【表2】 (ファミリーなし)	3, 4, 7, 8, 17-20, 22
Y		21
X	JP 09-078162 A (古河電気工業株式会社) 1997. 03. 25, 特許請求の範囲、【実施例】 & EP 798935 A2 & US 5677788 A1	3, 5, 7, 17-20, 22
Y		21
X	JP 10-287939 A (古河電気工業株式会社) 1998. 10. 27, 特許請求の範囲、【実施例】 & EP 992860 A2 & US 6148172 A1	5-8, 13-20
Y		21
Y	JP 07-258803 A (日鋳金属株式会社) 1995. 10. 09, 特許請求の範囲、【実施例】 (ファミリーなし)	21
A	JP 2004-143469 A (日鋳金属加工株式会社) 2004. 05. 20, 全文 & US 2004-252827 A1	1-22