

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6263333号
(P6263333)

(45) 発行日 平成30年1月17日(2018.1.17)

(24) 登録日 平成29年12月22日(2017.12.22)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 2 C 9/00 (2006.01)	C 2 2 C	9/00
C 2 2 C 9/04 (2006.01)	C 2 2 C	9/04
C 2 2 F 1/08 (2006.01)	C 2 2 F	1/08 B
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

請求項の数 15 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-61498 (P2013-61498)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成25年3月25日(2013.3.25)	(74) 代理人	100129470 弁理士 小松 高
(65) 公開番号	特開2014-185370 (P2014-185370A)	(72) 発明者	高 維林 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
(43) 公開日	平成26年10月2日(2014.10.2)	(72) 発明者	鈴木 基彦 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
審査請求日	平成28年1月26日(2016.1.26)	(72) 発明者	鎌田 俊哉 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
前置審査			最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、Ti: 2.0~5.0%、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および不可避免的不純物からなる組成を有する銅合金板材であって、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が10⁵個/mm²以下であり、平均結晶粒径が5~25μmである金属組織を有する銅合金板材。

【請求項2】

質量%で、Ti: 2.0~5.0%、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および不可避免的不純物からなる組成を有する銅合金板材であって、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が10⁵個/mm²以下である金属組織を有し、導

電率が15% IACS以上である銅合金板材。

【請求項3】

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下である金属組織を有し、JIS Z 2273に従う疲労試験において、板の圧延方向を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）が50万回以上となる耐疲労特性を有する銅合金板材。

10

【請求項4】

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下であり、平均結晶粒径が5～25μmである金属組織を有し、導電率が15% IACS以上である銅合金板材。

20

【請求項5】

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下であり、平均結晶粒径が5～25μmである金属組織を有し、JIS Z 2273に従う疲労試験において、板の圧延方向を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）が50万回以上となる耐疲労特性を有する銅合金板材。

30

【請求項6】

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下である金属組織を有し、導電率が15% IACS以上であり、JIS Z 2273に従う疲労試験において、板の圧延方向を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）が50万回以上となる耐疲労特性を有する銅合金板材。

40

【請求項7】

50

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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および不可避免的不純物からなる組成を有する銅合金板材であって、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下であり、平均結晶粒径が5～25μmである金属組織を有し、導電率が15%IACS以上であり、JIS Z2273に従う疲労試験において、板の圧延方向を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）が50万回以上となる耐疲労特性を有する銅合金板材。

10

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の銅合金板材であって、板の圧延方向をLD、圧延方向と板厚方向に直角の方向をTDとすると、LDの0.2%耐力が850MPa以上であり、かつJIS H3130に従う90°W曲げ試験において割れが発生しない最小曲げ半径Rと板厚tとの比R/tの値がLD、TDとも2.0以下となる曲げ加工性を有する銅合金板材。

【請求項9】

熱間圧延および圧延率90%以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750～950で溶体化処理し、その溶体化処理後の冷却過程において550～730の範囲に10～120秒保持したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

20

前記熱処理後の板材に対し、圧延率0～50%の中間冷間圧延、300～430の時効処理、圧延率0～30%の仕上冷間圧延を順次施す工程、を有する請求項1～8のいずれかに記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項10】

質量%で、Ti：2.0～5.0%、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および不可避免的不純物からなる組成を有し、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下である金属組織を有する銅合金板材の製造方法であって、

30

熱間圧延および圧延率90%以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750～950で溶体化処理し、その溶体化処理後の冷却過程において550～730の範囲に10～120秒保持したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

40

前記熱処理後の板材に対し、圧延率0～50%の中間冷間圧延、300～430の時効処理、圧延率0～30%の仕上冷間圧延を順次施す工程、を有する銅合金板材の製造方法。

【請求項11】

熱間圧延および圧延率90%以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750～950で溶体化処理したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷し、その後昇温して550～730の範囲に10～120秒保持したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

前記熱処理後の板材に対し、圧延率0～50%の中間冷間圧延、300～430の時効処理、圧延率0～30%の仕上冷間圧延を順次施す工程、

50

を有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項 1 2】

質量%で、Ti : 2.0 ~ 5.0 %、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し、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 500 nm 以下であり、直径 100 nm 以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm² 以下である金属組織を有する銅合金板材の製造方法であって、

10

熱間圧延および圧延率 90 % 以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750 ~ 950 で溶体化処理したのち少なくとも 200 まで平均冷却速度 20 / 秒以上で急冷し、その後昇温して 550 ~ 730 の範囲に 10 ~ 120 秒保持したのち少なくとも 200 まで平均冷却速度 20 / 秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

前記熱処理後の板材に対し、圧延率 0 ~ 50 % の中間冷間圧延、300 ~ 430 の時効処理、圧延率 0 ~ 30 % の仕上冷間圧延を順次施す工程、
を有する銅合金板材の製造方法。

【請求項 1 3】

前記仕上冷間圧延の圧延率を 5 ~ 30 % とし、その後 150 ~ 430 の低温焼鈍を施す、請求項 9 ~ 12 のいずれかに記載の銅合金板材の製造方法。

20

【請求項 1 4】

最終的な冷間圧延後の板厚方向に垂直な断面における平均結晶粒径が 5 ~ 25 μ m となるように、前記溶体化処理での炉温を 750 ~ 950 、在炉時間を 5 秒 ~ 5 分の範囲で調整する請求項 9 ~ 13 のいずれかに記載の銅合金板材の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 8 のいずれか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、リードフレーム、リレー、スイッチなどの通電部品に適した Cu - Ti 系銅合金板材であって、特に耐疲労特性を顕著に改善した板材、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。

30

【背景技術】

【0002】

電気・電子部品を構成するコネクタ、リードフレーム、リレー、スイッチなどの通電部品に使用される材料には、電気・電子機器の組立時や作動時に付与される応力に耐え得る高い「強度」が要求される。また、電気・電子部品は一般に曲げ加工により成形されることから優れた「曲げ加工性」が要求される。更に、電気・電子部品間の接触信頼性を確保するために、接触圧力が時間とともに低下する現象（応力緩和）に対する耐久性、すなわち「耐応力緩和性」に優れることも要求される。応力緩和とは、電気・電子部品を構成する通電部品のばね部の接触圧力が、常温では一定の状態に維持されても、比較的高温（例えば 100 ~ 200 ）の環境下では時間とともに低下するという、一種のクリープ現象である。すなわち、金属材料に応力が付与されている状態において、マトリックスを構成する原子の自己拡散や固溶原子の拡散によって転位が移動して、塑性変形が生じることにより、付与されている応力が緩和される現象である。自動車用コネクタのように部品温度の上昇が想定される環境で使用される場合は「耐応力緩和性」が特に重要となる。

40

【0003】

このように電気・電子部品に使用される材料には「強度」、「曲げ加工性」および「耐応力緩和性」に優れることが要求される。一方、リレー、スイッチなど可動部分を有する

50

通電部品においては、繰り返しの応力負荷に耐え得る耐久性として、「耐疲労特性」に優れることも要求される。しかし、一般に「耐疲労特性」や「曲げ加工性」は、「強度」との間にトレードオフの関係があり、銅合金板材において高強度化を図りながら「耐疲労特性」や「曲げ加工性」を同時に向上させることは容易ではない。

【0004】

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。しかし、Cu-Ti系銅合金は同等強度のCu-Be系銅合金と比べて一般的に「耐疲労特性」と「曲げ加工性」に劣る。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-87343号公報

【特許文献2】特開2012-97308号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

よく知られているように、Cu-Ti系銅合金は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合金である。変調構造はTi溶質原子濃度の連続的なゆらぎによって母相と完全な整合性を保ちながら生成する構造である。変調構造によって材料は著しく硬化するが、それによる耐疲労特性や曲げ加工性の損失は比較的少ない。

20

【0007】

一方、Cu-Ti系銅合金母相中のTiは、Cuとの金属間化合物(相)を形成して結晶粒界や粒内に第2相粒子として析出する。本明細書では、この種の金属間化合物を含めた粒状の析出物を「粒状析出物」と総称する。Cu-Ti系銅合金に観察される粒状析出物の大部分は上記相の粒子である。また、母相中のTiが結晶粒界においてCuと反応すると、粒界から縞状の金属間化合物が析出して成長する。この種の金属間化合物相を「粒界反応型析出物」と呼ぶ。

30

【0008】

粒状析出物はそれ自体の硬化作用が小さく、多量に析出すると変調構造を構成する溶質Ti原子濃度の減少を招くことによって強度向上を阻害する要因となる。また、粒界反応型析出物は弱い部分であり、疲労破壊の起点となりやすい。特許文献2にはCu-Ti系銅合金において析出相に占める粒界反応型析出物の存在割合を高めることによって強度、導電率および曲げ加工性を改善する技術が開示されている。粒界反応型析出物の生成によって安定相(粒状析出物)の粗大化が抑えられ、その結果、曲げ加工性の低下を抑制しながら850MPa以上の0.2%耐力が実現できるという。しかし、本発明者らの検討によれば、粒界反応型析出物は本来弱い部分であり、それ自体は強度や曲げ加工性の低下要因となる。特に、耐疲労特性を改善するためには粒界反応型析出物の生成を抑制する必要がある。

40

【0009】

Cu-Be系銅合金の場合は、CoやNiを添加することにより、それらの添加元素が粒界に偏析し、粒界反応型析出を抑制することができる。しかしながらCu-Ti系銅合金では、Tiが非常に活性な元素であることから、添加元素はTiと化合物を生成して消費されやすく、粒界への偏析を利用して粒界反応型析出を抑制する効果は小さい。また、Cu-Ti系銅合金の主たる強化機構は固溶Tiの変調構造(スピノーダル構造)によるものであるため、第3元素の多量添加は固溶Ti量を低減し、Cu-Ti系銅合金の良さを相殺してしまう。

50

【0010】

Cu-Ti系銅合金の粒界反応型析出物は主として時効処理過程で生成する。その粒界反応型析出物の生成を効果的に抑制する技術は確立されていないのが現状であり、Cu-Ti系銅合金の耐疲労特性を向上させることは難しいとされている。本発明は、「強度」、「曲げ加工性」および「耐力緩和性」を良好に維持しながら、「耐疲労特性」を改善したCu-Ti系銅合金板材を提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

Cu-Ti系銅合金の最高強度を引き出すための時効処理温度は一般に450~500程度である。しかし、この温度域では同時に粒界反応析出が生じる。発明者らは詳細な検討の結果、溶体化処理後に550~730の温度域で熱処理を行うことにより変調構造の前駆的な組織状態が得られ、その組織状態を有するものでは、最高強度が得られる時効処理温度が低温側へシフトすることを発見した。具体的には300~430という低温での時効処理が可能となるのである。その温度域では粒界反応型析出物の生成を効果的に抑制することができる。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。

【0012】

すなわち上記目的は、質量%で、Ti:2.0~5.0%、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500nm以下であり、直径100nm以上の粒状析出物の密度が 10^5 個/mm²以下である金属組織を有する銅合金板材によって達成される。前記板厚方向に垂直な断面において、平均結晶粒径が5~25 μ mである金属組織を有するものがより好適な対象となる。導電率は15%IACS以上を確保できる。ここで、粒界反応型析出物の最大幅とは、金属組織観察において、粒界反応型析出物が生成している結晶粒界上の位置で測定される当該結晶粒界に直角方向の粒界反応型析出物の長さの最大値を意味する。粒状析出物の「直径」は金属組織観察における粒子の長径を意味する。

【0013】

上記の銅合金板材において、板の圧延方向をLD、圧延方向と板厚方向に直角の方向をTDとすると、LDの0.2%耐力が850MPa以上であり、かつJIS H3130に従う90°W曲げ試験において割れが発生しない最小曲げ半径Rと板厚tとの比R/tの値がLD、TDとも2.0以下となる曲げ加工性を有するものが実現できる。また、疲労特性に関しては、JIS Z2273に従う疲労試験において、板の圧延方向を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命(試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数)が50万回以上となる優れた耐疲労特性を有するものが提供可能である。上記の銅合金板材は通電部品に加工するための材料として極めて有用である。上記銅合金板材の板厚は例えば0.05~1.0mmとすることができるが、通電部品の薄肉化に対応するためには例えば0.05~0.35mmとすることが好ましい。

【0014】

上記銅合金板材は、熱間圧延および圧延率90%以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750~950で溶体化処理し、その溶体化処理後の冷却過程において550~730の範囲に10~120秒保持したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

前記熱処理後の板材に対し、圧延率0~50%の中間冷間圧延、300~430の時効処理、圧延率0~30%の仕上冷間圧延を順次施す工程、を有する製造方法によって得ることができる。

【0015】

また、溶体化処理を通常の工程で行った後、時効処理の前処理として550～730の範囲に再加熱する工程を採用することもできる。その場合は、熱間圧延および圧延率90%以上の冷間圧延を受けた板材に対し、750～950で溶体化処理したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷し、その後昇温して550～730の範囲に10～120秒保持したのち少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷するヒートパターンの熱処理を施す工程、

前記熱処理後の板材に対し、圧延率0～50%の中間冷間圧延、300～430の時効処理、圧延率0～30%の仕上冷間圧延を順次施す工程、を有する製造方法が適用できる。

【0016】

10

上記において「圧延率0%」とは、当該圧延を行わないことを意味する。すなわち、中間冷間圧延や仕上冷間圧延は省略することができる。仕上冷間圧延を行う場合は、その圧延率を5～30%とし、その後150～430の低温焼鈍を施す工程を採用することが好ましい。また、最終的な冷間圧延後の板厚方向に垂直な断面における平均結晶粒径が5～25 μm となるように、前記溶体化処理での加熱時間および在炉時間を調整することが好ましい。

【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、強度、曲げ加工性、耐応力緩和性に優れ、かつ耐疲労特性にも優れたものが提供可能となった。本発明は、今後ますます進展が予想される電気・電子部品小型化、薄肉化のニーズに有用である。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】一般的なCu-Ti系銅合金の金属組織SEM写真。

【図2】通常工程で製造した比較例No.21の金属組織SEM写真。

【図3】本発明例No.1の金属組織SEM写真。

【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。

30

【0020】

Tiは、Cuマトリックスにおいて時効硬化作用が高い元素で、強度上昇および耐応力緩和性向上に寄与する。これらの作用を十分に引き出すためには2.0%以上のTi含有量を確保することが有利であり、2.5%以上とすることがより好ましい。一方、Ti含有量が過剰になると、熱間加工あるいは冷間加工過程に割れが発生しやすく、生産性の低下を招きやすい。また、溶体化処理が可能な温度域が狭くなり良好な特性を引き出すことが困難になる。種々検討の結果、Ti含有量は5.0%以下とする必要がある。4.0%以下あるいは3.5%以下の範囲で調整することがより好ましい。

40

【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元素であり、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、それらの金属間化合物の生成によって消費されるTiの量が多くなるので、固溶Ti量が必然的に少なくなる。この場合、逆に強度低下を招きやすい。したがって

50

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。

【0022】

Snは、固溶強化作用と耐応力緩和性の向上作用を有する。0.1%以上のSn含有量を確保することがより効果的である。ただし、Sn含有量が1.0%を超えると鑄造性と導電率が著しく低下してしまう。このため、Snを含有させる場合は1.0%以下とする必要がある。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。更に、Znを含有させる場合に安価な黄銅スクラップが使用できるメリットがある。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。このため、Znを含有させる場合は2.0%以下の含有量範囲とする必要があり、1.0%以下あるいは0.5%以下の範囲に管理してもよい。上記の作用を十分に得るには0.1%以上のZn含有量を確保することが望ましく、特に0.3以上とすることが一層効果的である。

10

【0024】

Mgは、耐応力緩和性の向上作用と脱S作用を有する。これらの作用を十分に発揮させるには、0.01%以上のMg含有量を確保することが好ましく、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、1.0%を超えると鑄造性が著しく低下してしまう。このため、Mgを含有させる場合は1.0%以下の含有量とする必要があり、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。

20

【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は不可避の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。

30

【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、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。

40

【0027】

《金属組織》

図1に、一般的なCu-Ti系銅合金の金属組織SEM写真を例示する。記号Aで示すタイプの「粒状析出物」と、記号Bで示すタイプの「粒界反応型析出物」が観察される。ただし、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物とは異なり光学顕微鏡やSEMでは観測されない。

【0028】

〔粒状析出物〕

50

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。粒状析出物の粒径が例えば数nm~数十nmと小さい場合、硬化作用が有効に発現し、かつ延性の損失も少ない。一方、直径100nm以上の粒状析出物は、硬化作用が小さいにもかかわらず延性の損失が大きい。また、そのように粗大な粒状析出物が多量に生成すると変調構造中のTi溶質原子濃度が減少し、強度の低下をきたす。種々検討の結果、直径100nm以上の粒状析出物の密度は 10^5 個/mm²以下とする必要があり、 5×10^4 個/mm²以下であることがより好ましい。

【0029】

〔粒界反応型析出物〕

発明者らの検討によると、粒界反応型析出物は非常に弱い部分であり、強度の低下や耐力緩和性の低下を招く要因となる。また、疲労破壊や曲げ割れの起点となる。特に耐疲労特性を改善するためには粒界反応型析出物の生成量を厳しく制限することが極めて有効であることがわかった。詳細な研究の結果、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500nm以下であるとき、JIS Z 2273に従う疲労試験における最大負荷応力700MPaでの疲労寿命が50万回以上という、優れた耐疲労特性を安定して実現することが可能となる。粒界反応型析出物の最大幅は300nm以下であることがより好ましい。

【0030】

「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Xnm以下である」とは、板厚方向に垂直な断面、すなわち板面を研磨した金属組織観察面において、粒界反応型析出物が生成している結晶粒界部分で当該結晶粒界に直角方向に粒界反応型析出物の長さを測定した場合に、その長さの最大値がXnmを超えないことを意味する。粒界反応型析出物の最大幅が500nm以下あるいは300nm以下の組織状態は、後述の「前駆処理」を含む製造工程によって実現できる。

【0031】

〔平均結晶粒径〕

平均結晶粒径が小さいほど曲げ加工性の向上に有利である。曲げ加工性を重視する場合には最終製品板材の平均結晶粒径は25 μ m以下であることが望ましく、20 μ m以下、あるいは更に15 μ m以下に調整することより好ましい。一方、平均結晶粒径が小さくなりすぎると耐力緩和性が低下しやすい。種々検討の結果、車載用コネクタの用途で高評価が得られる耐力緩和性レベルを確保するためには最終製品板材の平均結晶粒径が5 μ m以上であることが望ましく、8 μ m以上とすることが更に好適である。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。平均結晶粒径は、板厚方向に垂直な断面の金属組織観察において、300 μ m \times 300 μ m以上の視野で100個以上の結晶粒の粒径をJIS H 0501の切断法で測定することによって求めることができる。

【0032】

《特性》

〔導電率〕

高強度銅合金板材を加工してなる通電部品の薄肉化・軽量化ニーズを考慮すると、15%IACS以上の導電率を有することが有利である。上述の化学組成および組織によって前記導電率を満たすことができる。

【0033】

〔強度〕

Cu-Ti系銅合金を用いて電気・電子部品の更なる小型化、薄肉化に対応するには、LDの0.2%耐力が850MPa以上であることが望ましい。900MPa以上、あるいは更に950MPa以上の強度レベルとすることが一層好ましい。また、LDの引張強さは900MPa以上であることが好ましく、950MPa以上、あるいは更に1000

10

20

30

40

50

MPa以上であることがより好ましい。上記化学組成を満たす合金に後述の製造条件を適用することによって、曲げ加工性、耐疲労特性、耐応力緩和性を高く維持しながら上記の強度レベルを同時に具備させることが可能である。

【0034】

〔曲げ加工性〕

コネクター、リードフレーム、リレー、スイッチなどの通電部品に加工するためには、JIS H3130に従う90°W曲げ試験（試験片の幅：10mm）において割れが発生しない最小曲げ半径Rと板厚tとの比R/tの値がLD、TDとも2.0以下、より好ましくは1.0以下となる良好な曲げ加工性を有することが有利である。LDの曲げ加工性は、LDが長手方向となるように切り出した曲げ加工試験片で評価される曲げ加工性であり、その試験における曲げ軸はTDとなる。同様にTDの曲げ加工性はTDが長手方向となるように切り出した曲げ加工試験片で評価される曲げ加工性であり、その試験における曲げ軸はLDとなる。

10

【0035】

〔耐疲労特性〕

耐疲労特性は一般に試験片の負荷応力と試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数（いわゆるS-N曲線）で評価されている。本発明の対象である銅合金板材では、JIS Z2273に従う疲労試験において、板の圧延方向（LD）を長手方向とする試験片により、試験片表面の最大負荷応力700MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）が50万回以上となる耐疲労特性を有するものが好適な対象となり、同70万回以上となるものがより好ましい。Cu-Ti系銅合金板材において、上述の高強度と、このような優れた耐疲労特性を両立させることは従来困難であるとされていたが、後述の前駆処理を含む工程により、それが実現可能となった。上記疲労寿命が100万回以上となるものを得ることも可能である。

20

【0036】

〔耐応力緩和〕

耐応力緩和性は、車載用コネクターなどの用途ではTDの値が特に重要であるため、長手方向がTDである試験片を用いた応力緩和率で応力緩和性を評価することが望ましい。後述の応力緩和特性の評価方法において、200で1000時間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

【0037】

《製造方法》

上述の特性を具備するCu-Ti系銅合金板材は、下記のような製造工程により製造することができる。

「溶解・鑄造 熱間圧延 冷間圧延 溶体化処理 前駆処理 中間冷間圧延 時効処理 仕上冷間圧延 低温焼鈍」

ここで、「前駆処理」は、溶体化処理と時効処理の間で実施される特定温度範囲での加熱処理である。これは時効処理で変調構造（スピノーダル構造）を生じさせる前に、スピノーダル分解が僅かに生じ始めているような、いわば前駆的な変調構造が形成されると考えられる熱処理である。なお、上記工程中には記載していないが、溶解・鑄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、場合によって、溶体化処理と時効処理との間の「中間冷間圧延」や、時効処理後の「仕上冷間圧延」と「低温焼鈍」を省略してもよい。以下、各工程について説明する。

40

【0038】

〔溶解・鑄造〕

連続鑄造、半連続鑄造等により鑄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。

【0039】

〔熱間圧延〕

50

銅合金の一般的な熱間圧延方法が適用できる。鋳片を熱間圧延する際、再結晶が発生しやすい700以上の高温域で最初の圧延パスを実施することによって、鑄造組織が破壊され、成分と組織の均一化を図るうえで有利である。ただし、950を超える温度で圧延すると、合金成分の偏析箇所など融点が低下している箇所で割れが生じる場合がある。ない温度域とする必要がある。熱間圧延工程中における完全再結晶の発生を確実に行うためには950～700の温度域で圧延率60%以上の圧延を行うことが望ましい。析出物の生成と粗大化を防止するためには熱間圧延の最終パス温度を500以上とすることが効果的である。熱間圧延後は水冷などによって急冷することが望ましい。

【0040】

〔冷間圧延〕

溶体化処理前に行う冷間圧延では圧延率を90%以上とすることが重要であり、95%以上とすることがより好ましい。このような高い圧延率で加工された材料に対し、次工程で溶体化処理を施すことにより、圧延で導入される歪が再結晶の核として機能し、均一な結晶粒径を有する結晶粒組織が得られる。なお、冷間圧延率の上限はミルパワー等により必然的に制約を受けるので、特に規定する必要はないが、エッジ割れなどを防止する観点から概ね99%以下で良好な結果が得られやすい。

【0041】

〔溶体化処理〕

本発明で対象とするCu-Ti系銅合金の場合、溶体化処理において、特に粒状析出物である相を十分に固溶させることが重要である。そのためには、750～950の温度域に昇温して保持することが有効である。溶体化処理の加熱温度が低すぎると粗大な粒状相の固溶が不十分となる。温度が高すぎると結晶粒が粗大化してしまう。これらいずれの場合も、最終的に曲げ加工性に優れた高強度材を得ることが困難となる。また、結晶粒が粗大化した場合には後述の前駆処理を行っても粒界に微細な相が十分に析出しにくくなり、その場合は低温で時効しても粗大な粒界反応型析出物が生成する。加熱温度（最高到達温度）および加熱保持時間（在炉時間）は、再結晶粒の平均結晶粒径（双晶境界を結晶粒界とみなさない）が5～25 μm となるように調整することが望ましく、8～20 μm となるように調整することが一層好ましい。再結晶粒径は、溶体化処理前の冷間圧延率や化学組成によって変動するが、予め実験によりそれぞれの合金について溶体化処理ヒートパターンと平均結晶粒径との関係を求めておくことにより、溶体化処理の保持時間を設定することができる。具体的には、例えば板厚0.1～0.5mmの冷間圧延材の場合、炉温750～950好ましくは780～930、在炉時間5秒～5分の範囲で適正条件を設定することができる。溶体化処理後の平均結晶粒径は最終製品の平均結晶粒径に反映される。すなわち、最終製品板材における平均結晶粒径は溶体化処理後の平均結晶粒径とほぼ同等となる。

【0042】

溶体化処理後の加熱過程が終了した後は、その加熱からの冷却過程を利用して次工程の前駆処理を実施することができる。また、溶体化処理後に一旦常温付近まで降温し、その後、再加熱することにより前駆処理を実施することもできる。その場合は、溶体化処理後の加熱過程が終了した後に少なくとも200まで平均冷却速度20/秒以上で急冷する。

【0043】

〔前駆処理〕

溶体化処理後には、550～730の範囲に10～120秒保持する熱処理（前駆処理）を施す。この温度域は、Cu-Ti系銅合金の通常の時効処理において変調構造（スピノーダル構造）の形成により最高強度が得られる450～500の温度域より高い温度範囲にある。発明者らの研究によれば、溶体化処理を終えたCu-Ti系銅合金をこの温度域に保持すると、結晶粒界および粒内に微細な相の粒状析出物が生成する。そして、その微細な相の粒状析出物が存在する組織状態のものを時効処理に供したときには、粒界反応型析出物の生成が顕著に抑制されることがわかった。また、溶体化処理後に55

10

20

30

40

50

0 ~ 730 の温度域に保持した組織状態のものは、その後の時効処理において強度が最高となる温度域、すなわち適正な時効処理温度範囲が、低温側にシフトするという現象が生じることがわかった。その理由については十分に解明されていないが、550 ~ 730 の保持によってスピノーダル分解が僅かに起こり始めているような前駆的な組織構造が得られ、その特異な組織構造が、変調構造（スピノーダル構造）の本格的な生成を比較的低温から非常に起こりやすくしているのではないかと推察される。このため本明細書では溶体化処理後に行う550 ~ 730 の保持を「前駆処理」と呼んでいる。

【0044】

前駆処理の保持温度が高すぎると微細な粒状相の生成量が不足しやすい。また、結晶粒が粗大化しやすい。保持温度が低すぎると粒界反応型析出物が析出してしまふ。一方、前駆処理の保持時間が長すぎると粒状相が粗大化してしまい、強度低下を招きやすい。保持時間が短すぎると微細な粒状相の生成量が少なくなって、相による析出強化作用を十分に享受できない。前駆処理の加熱保持後は、少なくとも200 まで平均冷却速度20 /秒以上で急冷する。この温度までの冷却速度が遅いと通常の時効処理温度域での時効が生じてしまい、時効温度を低温側にシフトすることができるというメリットが享受できない。

10

【0045】

前駆処理は溶体化処理の冷却過程を利用して行うことができる。その場合、溶体化処理と前駆処理を連続して行うことのできる連続通板ラインを用いて、実施すればよい。

一方、溶体化処理の加熱保持後に常温付近まで降温させ、その後、前駆処理を施してもよい。その場合、溶体化処理の加熱保持後に少なくとも200 まで平均冷却速度20 /秒以上で急冷し、その後昇温して550 ~ 730 の範囲に10 ~ 120秒保持したのち少なくとも200 まで平均冷却速度20 /秒以上で急冷するヒートパターンを採用する。

20

【0046】

〔中間冷間圧延〕

時効処理の前には、必要に応じて冷間圧延を施すことができる。この段階での冷間圧延を本明細書では「中間冷間圧延」と呼んでいる。中間冷間圧延は時効処理中の析出を促進する効果があり、必要な特性（導電率、硬さ）を引き出すための時効温度の低下、時効時間の短縮に有効である。中間冷間圧延の圧延率は50%以下とする必要があり、40%以下とすることがより好ましい。圧延率が高すぎると最終製品のTD方向の曲げ加工性悪くなる。通常、20%以下の範囲で調整すればよい。この冷間圧延工程は省略しても構わない。

30

【0047】

〔時効処理〕

通常、Cu - Ti系銅合金の時効処理は、変調構造（スピノーダル構造）の形成による強度上昇作用が最も顕著に現れる450 ~ 500 の範囲で行われることが多い。この範囲は同時に粒界反応型析出物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型析出物の形成を抑制することは難しかった。ところが、上述の前駆処理を経たCu - Ti系銅合金の場合、最高強度を得るための適正時効処理温度範囲が低温側へシフトする。これは前述のように、前駆処理によってスピノーダル分解が僅かに起こり始めているような前駆的な組織構造が形成されており、変調構造（スピノーダル構造）の本格的な生成が比較的低温から生じやすくなっているためではないかと考えられる。したがって、ここで採用する時効処理は材温が300 ~ 430 となる温度で行うことが可能であり、350 ~ 400 の範囲で行うことが一層好ましい。時効処理時間は例えば在炉60 ~ 900分の範囲で設定すればよい。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。

40

【0048】

前述の前駆処理と、この低温での時効処理を組み合わせることによって、粒界反応型析出物の生成が顕著に抑制される。その理由として、粒界には既に前駆処理で微細な粒状

50

相が形成されているので新たな粒界反応析出が生じにくいこと、および時効処理温度が粒界反応型析出物の形成されやすい温度域を外れて低いことが挙げられる。また、この低温での時効処理を経ることによって強度レベルを従来と同等以上に引き上げることが可能である。その理由として、時効処理前に粗大な相が極めて少ない組織状態を有しており、かつ時効処理中には粒界反応型析出物が生成されにくいので、マトリックス中の固溶Ti量が大きく維持され、その結果、Ti濃度のゆらぎに基づく変調構造によって高い強度上昇作用が発揮されるのではないかと考えられる。また、前駆処理で生成した微細な粒状相の存在も析出強化に寄与していると考えられる。

【0049】

〔仕上冷間圧延〕

時効処理後に行う仕上冷間圧延によって強度レベル（特に0.2%耐力）を向上させることができる。強度レベルの要求が特に高くない用途（例えば0.2%耐力が950MPa未満）では仕上冷間圧延を省略することができる。仕上冷間圧延を行う場合は5%以上の圧延率を確保することがより効果的である。ただし、仕上冷間圧延率の増大に伴い、BW方向（TD）の曲げ加工性が悪くなりやすい。仕上冷間圧延の圧延率は30%以下の範囲とする必要がある。通常、20%以下の範囲で行えばよい。最終的な板厚は例えば0.05～1.0mmとすることができ、0.08～0.5mmとすることが一層好ましい。

【0050】

〔低温焼鈍〕

仕上冷間圧延後には、板条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。加熱温度は材温が150～430となるように設定することが望ましい。これにより強度、導電率、曲げ加工性と耐力緩和特性を同時に向上させることができる。この加熱温度が高すぎると粒界反応析出が発生しやすくなる。逆に加熱温度が低すぎると上記特性の改善効果が十分に得られない。上記温度での保持時間は5秒以上確保することが望ましく、通常1時間以内の範囲で良好な結果が得られる。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】

【0051】

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950に加熱したのち抽出して、熱間圧延を開始した。熱間圧延の最終パス温度は600～500の間にある。鑄片からのトータルの熱間圧延率は約95%である。熱間圧延後、表層の酸化層を機械研磨により除去（面削）し、厚さ10mmの圧延板を得た。次いで、90%以上の種々の圧延率で冷間圧延を行った後、溶体化処理に供した。なお、表1中には比較のために使用した市販材の組成も記載してある。

【0052】

溶体化処理は表2に示す加熱温度、在炉時間で行った。在炉時間は50秒とした。溶体化処理条件は一部の比較例を除き、溶体化処理後の平均結晶粒径が5～25μm（双晶境界を結晶粒界とみなさない）となる適正条件を採用した。その適正条件は、それぞれの実施例の合金の組成に応じて最適な温度を予備実験により求め、決定した。

【0053】

溶体化処理の加熱終了後は、その冷却過程を利用して前駆処理を行うか、あるいは通常の水冷により常温まで冷却した。冷却過程を利用した前駆処理は、溶体化処理の加熱を終えた試料を直ちに600～700の種々の温度に調整したソルトバスに浸漬し、所定時間保持したのち、50/s以上の冷却速度で常温付近まで水冷する方法で行った。また、通常の水冷により常温まで冷却した一部の試料について、上述のソルトバス浸漬以降の熱処理を施すことにより前駆処理を行った。

【0054】

次いで、必要に応じて中間冷間圧延を行い、300～450の種々の温度で時効処理を施した。時効時間はそれぞれの時効温度で硬さがピークとなる時間に調整した。その後

10

20

30

40

50

、一部の例では仕上冷間圧延および低温焼鈍を施し、供試材とした。前記低温焼鈍条件は加熱温度（最高到達温度）420、材炉時間60秒とした。なお、必要に応じて途中で面削を行い、供試材の板厚は0.15mmに揃えた。表2に製造条件を示す。

【0055】

【表1】

表1

区分	No.	化学組成（質量％）						備考
		Cu	Ti	Fe	Co	Ni	その他	
本発明例	1	残部	3.25	-	-	-	-	-
	2	残部	4.68	-	-	-	-	-
	3	残部	2.22	-	0.16	-	-	-
	4	残部	3.21	-	-	-	Zr:0.10, P0.03	-
	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	3.25	-	-	-	-	-
	10	残部	3.25	-	-	-	-	-
	11	残部	3.25	-	-	-	-	-
比較例	21	残部	3.25	-	-	-	-	-
	22	残部	4.68	-	-	-	-	-
	23	残部	2.22	-	0.16	-	-	-
	24	残部	3.21	-	-	-	Zr:0.10, P:0.03	-
	25	残部	2.94	-	-	0.15	B:0.02	-
	26	残部	<u>1.80</u>	-	-	-	Mg:0.07	-
	27	残部	<u>5.41</u>	-	0.13	0.05	Zn:0.25	-
	28	残部	3.24	<u>0.68</u>	-	-	-	-
	29	残部	3.25	-	-	-	-	-
	30	残部	3.25	-	-	-	-	-
	31	残部	3.25	-	-	-	-	-
	32	残部	3.27	-	-	-	-	市販C199-1/2H
33	残部	3.31	-	-	-	-	市販C199-EH	

下線：本発明規定範囲外

【0056】

【表 2】

区分	No.	製造条件													
		溶体化処理			前駆処理		中間冷間圧延		時効処理		仕上冷間圧延				
		温度 (°C)	時間 (sec)	冷却 過程	温度 (°C)	時間 (sec)	圧延率 (%)	温度 (°C)	時間 (h)	温度 (°C)	時間 (h)	圧延率 (%)	温度 (°C)	時間 (h)	圧延率 (%)
本発明例	1	825	50	前駆処理を実施	650	50	15	400	5.0	400	5.0	-	400	5.0	-
	2	900	50	前駆処理を実施	600	50	5	400	3.5	400	3.5	-	400	3.5	-
	3	785	50	前駆処理を実施	700	50	-	400	7.0	400	7.0	20	400	7.0	20
	4	825	50	前駆処理を実施	650	50	6	400	5.0	400	5.0	-	400	5.0	-
	5	800	50	前駆処理を実施	675	50	10	400	5.5	400	5.5	10	400	5.5	10
	6	825	50	前駆処理を実施	650	50	-	400	5.0	400	5.0	10	400	5.0	10
	7	800	50	前駆処理を実施	675	50	-	400	6.0	400	6.0	15	400	6.0	15
	8	800	50	前駆処理を実施	675	50	10	400	5.5	400	5.5	-	400	5.5	-
	9	825	50	水冷	650	50	15	400	5.0	400	5.0	-	400	5.0	-
	10	825	50	前駆処理を実施	650	50	15	300	12.0	300	12.0	-	300	12.0	-
	11	825	50	前駆処理を実施	650	50	15	430	4.0	430	4.0	-	430	4.0	-
比較例	21	825	50	水冷	-	-	15	450	5.0	450	5.0	-	450	5.0	-
	22	900	50	水冷	-	-	5	450	3.5	450	3.5	-	450	3.5	-
	23	785	50	水冷	-	-	-	450	7.0	450	7.0	20	450	7.0	20
	24	825	50	水冷	-	-	6	450	5.0	450	5.0	-	450	5.0	-
	25	800	50	水冷	-	-	10	450	5.5	450	5.5	10	450	5.5	10
	26	750	50	前駆処理を実施	700	50	-	400	8.0	400	8.0	15	400	8.0	15
	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	28	850	50	前駆処理を実施	650	50	15	400	5.0	400	5.0	-	400	5.0	-
	29	960	50	前駆処理を実施	650	50	15	400	5.0	400	5.0	-	400	5.0	-
	30	730	50	前駆処理を実施	650	50	15	400	3.5	400	3.5	-	400	3.5	-
	31	825	50	前駆処理を実施	650	150	15	400	3.5	400	3.5	-	400	3.5	-
	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

表2

【0057】

表1中のNo.32およびNo.33は、それぞれ市販のCu-Ti系銅合金C199-1/2HおよびC199-EH(板厚0.15mm)を入手して供試材としたものである。上記の工程で得られた時効処理後または低温焼鈍後の各供試材、および市販材を用いた供試材(いずれも板厚0.15mm)から試験片を採取して平均結晶粒径、粒界反応型析出物の幅、直径100nm以上の粒状析出物の密度、導電率、引張強さ、0.2%耐力、耐疲労特性、応力緩和特性、曲げ加工性を調べた。

【0058】

組織、特性の調査は以下の方法で行った。

〔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、300μm×300μmの視野において100個以上の結晶粒の粒径をJIS H0501の切断法で測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

〔 粒界反応型析出物、粗大粒状析出物 〕

供試材の板面（圧延面）を研磨し、その面を走査電子光学顕微鏡（SEM、×3000倍、観察視野：4.2 μm × 2.9 μm）でランダムに選択した5視野を観察した。

5視野中の粒界反応型析出物が生成している結晶粒界上の位置で測定される、当該結晶粒界に直角方向の粒界反応型析出物の長さの最大値を、粒界反応型析出物の最大幅とした。

粗大粒状析出物の密度は、5視野中に観察された直径100 nm以上の粒状析出物の個数をトータル視野面積で除することにより求めた。

【 0 0 6 0 】

〔 導電率 〕

JIS H0505に従って各供試材の導電率を測定した。

〔 引張強さと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、引張強さと0.2%耐力を測定した。n = 3の平均値によって引張強さと0.2%耐力を求めた。

【 0 0 6 1 】

〔 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10 mm）を採取し、JIS H3130の90°W曲げ試験を行った。試験後の試験片について曲げ加工部の表面および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、割れが発生しない最小曲げ半径Rを求め、これを供試材の板厚tで除することによりLD、TDそれぞれのR/t値（MBR/t）を求めた。各供試材のLD、TDともn = 3で実施し、n = 3のうち最も悪い結果となった試験片の成績を採用してR/t値を表示した。なお、R/t = 5.0の曲げ条件で割れる場合、それ以上のRでの試験を行わず、「破」と表示する。

【 0 0 6 2 】

〔 耐疲労特性 〕

疲労試験は圧延方向に対し平行方向の試験片を用いてJIS Z2273に従って行った。幅10 mmの短冊状の試験片の一端を固定具に固定し、他端をナイフエッジを介して正弦波振動を与え疲労寿命を測定した。試験片表面の最大負荷応力700 MPaでの疲労寿命（試験片が破断に至るまでの繰り返し振動回数）を測定した。測定は同じ条件下で4回を行い、4回の測定の平均値を求めた。

【 0 0 6 3 】

〔 応力緩和特性 〕

各供試材から長手方向がTDの曲げ試験片（幅10 mm）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、

E：弾性係数（MPa）

t：試料の厚さ（mm）

：試料のたわみ高さ（mm）

この状態の試験片を大気中200 の温度で1000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。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = (L_1 - L_2) / (L_1 - L_0) \times 100$$

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（mm）L₁：試験開始時の試料長さ（mm）L₂：試験後の試料端間の水平距離（mm）

10

20

30

40

50

この応力緩和率が5%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、合格と判定した。

【0064】

これらの結果を表3に示す。表3中に記載されるLDおよびTDは試験片の長手方向と一致する方向である。

【0065】

【表3】

区分	No.	組織			特性						
		平均結晶粒径 (μm)	粒界反応型析出物の幅 (nm)	直径100nm以上の粒状析出物の密度 (10^4 個/ mm^2)	導電率 (%IACS)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	曲げ加工性 (MBR/t)	疲労寿命 (万回)	応力緩和率 (%)	
本発明例	1	12	<100	2.4	16.8	1065	975	0.0	1.6	214	2.1
	2	8	<100	4.5	15.2	1094	1002	0.0	1.0	305	2.4
	3	16	<100	1.7	18.6	936	892	0.0	0.7	87	3.2
	4	10	<100	3.1	17.2	956	873	0.0	0.0	96	2.8
	5	14	<100	1.9	19.6	948	906	0.0	0.7	112	3.4
	6	7	<100	2.0	17.2	995	945	0.0	1.6	145	3.1
	7	16	<100	2.5	18.2	950	901	0.0	0.0	165	3.3
	8	20	<100	1.2	20.6	916	867	0.0	0.0	76	3.6
	9	12	<100	2.3	17.0	1070	981	0.0	1.6	222	2.0
	10	12	<100	2.1	16.3	1085	992	0.0	1.0	236	2.0
	11	12	<100	2.6	17.4	1035	956	0.0	1.0	204	2.3
比較例	21	12	1850	2.2	12.3	875	764	1.0	2.0	16	4.6
	22	8	3680	4.2	11.7	946	843	1.0	3.0	13	4.9
	23	16	1240	1.7	12.7	913	849	1.0	1.6	24	4.2
	24	10	890	3.0	13.2	782	644	0.0	0.7	0.5	4.4
	25	14	1060	1.8	14.1	956	900	1.0	3.0	28	4.5
	26	18	<100	1.3	22.5	812	765	0.0	0.7	32	5.2
	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	28	4	<100	15.0	17.6	928	845	2.0	3.0	27	5.2
	29	65	1150	0.6	14.3	1012	921	1.0	4.0	18	4.6
	30	4	<100	26.0	18.4	862	777	1.0	3.0	24	6.2
	31	12	<100	18.0	17.4	954	842	1.5	3.0	35	4.4
	32	7	1460	3.3	13.1	846	738	1.5	2.0	12	5.8
33	7	1650	3.9	12.4	958	874	2.0	4.0	16	6.2	

【0066】

表3からわかるように、本発明に従う銅合金板材はいずれも平均結晶粒径が5~25 μm 、粒界反応型析出物の幅が500nm以下、直径100nm以上の粒状析出物の密度が

10

20

30

40

50

10⁵個/mm²以下であり、0.2%耐力が850MPa以上の高強度、R/t値がLD、TDとも2.0以下である良好な曲げ加工性、負荷応力700MPaでの疲労寿命が50万回以上という優れた耐疲労特性を有する。本発明例の粒界反応型析出物の幅は、具体的には100nm未満でありほとんど認められないレベルであった。さらに、車載用コネクタ等の用途において重要となるTDの応力緩和率が5%以下という優れた耐力緩和性を兼ね備えている。また、導電率についても、通常のCu-Ti系銅合金を代表するC199(No.32、33)より改善されている。

【0067】

これに対し、比較例No.21~25は本発明例No.1~5と同じ組成の合金について、通常の工程で製造したもの(溶体化処理後に急冷却したもの)である。これらはいずれも粒界反応型析出物の生成が抑制できておらず、本発明例と比較して強度、曲げ加工性、耐疲労特性、耐力緩和性、導電率などが全般的に劣る。

10

【0068】

比較例No.26~28は化学組成が規定範囲外であることにより、良好な特性が得られなかった例である。No.26はTiの含有量が低すぎたことにより、強度レベルが低く、また耐疲労特性が劣る。No.27はTiの含有量が高すぎたので、適正な溶体化処理条件を取れず、製造途中で割れが発生し、評価できる板材を作れなかった。No.28は粒界反応析出を抑制するためにFeを添加したので粒界反応析出はほとんど生じなかったが、Feの添加量が過剰であったことによりFeとTiが粗大な金属間化合物(粒状析出物)が生成し、強度、曲げ加工性、耐疲労特性、耐力緩和性ともに悪くなった。

20

【0069】

比較例No.29~31は本発明例No.1と同じ組成の合金について、溶体化処理の加熱・保持条件や前駆処理条件が規定範囲外であったことにより、良好な特性が得られなかった例である。No.29は溶体化処理の加熱温度が保持時間50秒に対して高すぎたので結晶粒が粗大化し、その後の冷却中に前駆処理を施したにもかかわらず、時効処理中に粒界反応析出の進行が十分に抑制されなかった。その結果、良好な耐疲労特性が得られなかった。また、結晶粒粗大化により曲げ加工性に劣った。No.30は逆に溶体化処理温度が730と低すぎたので、直径100nm以上の粒状析出物が大量残留(未固溶)した。この場合、時効処理中の粒界反応析出は抑制できたものの、強度、耐疲労特性、曲げ加工性、耐力緩和性全てが悪い結果となった。No.31は前駆処理の保持時間が長すぎたので、粒状析出物が過剰に生成した。その結果、時効処理中の粒界反応析出は抑制できたものの、強度、耐疲労特性および曲げ加工性に劣った。

30

【0070】

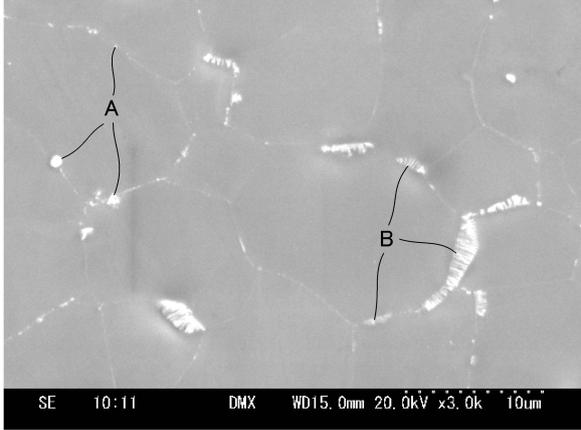
比較例No.32と33はCu-Ti系銅合金を代表するC199-1/2HとC199-EHの市販品である。これらはいずれも幅500nmを超える粒界反応型析出物が生成し、ほぼ同様の組成を有する本発明例No.1と比較して、強度、耐疲労特性、曲げ加工性、耐力緩和性及び導電率がともに劣る。

【0071】

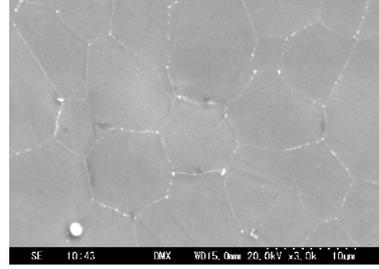
図2に、通常の工程で製造した比較例No.21の供試材について板厚方向に垂直な断面のSEM写真を例示する。また、図3に、図2と同じ組成を有する合金を用いた本発明例No.1の供試材について図2と同様のSEM写真を例示する。図2(比較例)には幅が500nmを大きく超える粒界反応型析出物が多数観察される。これに対し、図1(本発明例)には粒界反応型析出物の存在が確認されない。

40

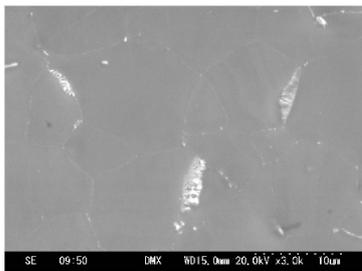
【 1 】



【 3 】



【 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>5/02</i>	<i>Z</i>
<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>5 0 1 B</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 0 2</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 0 4</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 2 3</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 3 0 A</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 3 0 F</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 3 0 G</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 3 0 K</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 6 1 A</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 8 3</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 8 5 Z</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 8 6 Z</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 1 B</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 1 C</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 2 A</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 2 B</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 3 A</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 3 B</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 4 A</i>
			<i>C 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>6 9 4 B</i>

- (72)発明者 木村 崇
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
- (72)発明者 佐々木 史明
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
- (72)発明者 菅原 章
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

審査官 河野 一夫

- (56)参考文献 特開2012-087343(JP,A)
特開2005-097639(JP,A)
菅原保孝、外1名、GIGALLOYの開発、銅と銅合金、日本、2005年 8月 1日、Vol.44、Page.140-143

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|----------------|------------------|---|----------------|
| <i>C 2 2 C</i> | <i>9 / 0 0</i> | - | <i>9 / 1 0</i> |
| <i>C 2 2 F</i> | <i>1 / 0 0</i> | - | <i>3 / 0 2</i> |
| <i>H 0 1 B</i> | <i>1 / 0 2</i> | | |
| <i>H 0 1 B</i> | <i>5 / 0 2</i> | | |
| <i>H 0 1 B</i> | <i>1 3 / 0 0</i> | | |