

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93128252

※申請日期：93 年 09 月 17 日

※IPC 分類：C22C9/06

一、發明名稱：

(中) 銅合金及其製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 住友金屬工業股份有限公司
(英) SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.
代表人：(中) 1. 下妻博
(英)
地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區北浜四丁目五番三三號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 前原泰裕
(英) MAEHARA, YASUHIRO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 米村光治
(英) YONEMURA, MITSU HARU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 前田尙志
(英) MAEDA, TAKASHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 中島敬治
(英) NAKAJIMA, KEIJI
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 長道常昭
(英) NAGAMICHI, TSUNEAKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|------|--------------|---------------|--|
| 1.日本 | ； 2003/09/19 | ； 2003-328946 | ☒ 有主張優先權 |
| 2.日本 | ； 2004/03/01 | ； 2004-056903 | ☒ 有主張優先權 |
| 3.日本 | ； 2004/08/11 | ； 2004-234851 | ☒ 有主張優先權 |

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 長道常昭
(英) NAGAMICHI, TSUNEAKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- | | | | |
|------|--------------|---------------|--|
| 1.日本 | ； 2003/09/19 | ； 2003-328946 | ☒ 有主張優先權 |
| 2.日本 | ； 2004/03/01 | ； 2004-056903 | ☒ 有主張優先權 |
| 3.日本 | ； 2004/08/11 | ； 2004-234851 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關不使用鈹等對環境有不良影響之元素之銅合金及其製造方法。此種銅合金之用途有電器電子零件，安全工具等。

電器電子零件包括下列各種。在電子學（electronics）領域上有個人電腦用連接器、半導體插座（Semiconductor socket）、光拾波器（pickup）、同軸連接器、IC測試針（checker pin）等。在通信領域中，有行動電話零件（連接器、電池端子、天線零件）、海底中繼器框體、交換機用連接器等。在汽車領域中，有繼電器、各種開關、微型馬達（micromotor）、隔膜片（diaphragm）、各種端子類等之種種電裝零件。在航空宇宙領域中，有飛機用傳動裝置（running gear）等。在醫療分析機器領域中有醫療用連接器、產業用連接器等。在家電領域中有空調等家電用繼電器、遊戲機用光拾波器、卡媒體連接器（Card media connector）等。

做為安全工具者有例如彈藥庫或煤礦等，在有火花引爆之危險性之場所使用之挖掘棒或扳手、鏈滑車（chain block）、槌子、起子、鉗子、鑷子（nipper）等之工具。

【先前技術】

先前使用於上述電器電子用品之銅合金有一種以鈹（Be）之時效析出而強化為目的之銅鈹合金，該合金中含有

相當分量之鉍。該合金因爲抗張強度與導電率雙方皆優異，所以廣泛使用於彈簧材料等。但是，在銅鉍合金之製造工程及將該合金加工成各種零件之工程中會產生鉍氧化物。

鉍爲僅次於鉛與鎘之對環境有害物質。尤其是，先前之銅鉍合金中含有相當分量之鉍，所以在銅合金之製造與加工上，必須設置氧化鉍之處理工程而增加製造成本。另外，電器電子零件之回收（recycle）過程也成問題。如上述，銅鉍合對照於環境問題爲有問題之材料。因此，人們企望不要使用鉍等對環境有害之元素，而可以出現抗張強度與導電率雙方皆優之材料。

本來，同時提高抗張強度〔 T_s （MPa）〕與導電率〔相對於純銅多晶材料之導電率的相對值，IACS（%）〕爲困難之事。因此，用戶之要求多屬重視其中某一種特性者。此事例如在記載實際上製造之伸銅品之各種特性之非專利文獻1中也有提及。

圖1係將非專利文獻1所記載之不含鉍等有害元素之銅合金之抗張強度與導電率之關係加以整理者。如圖1所示，先前之不含鉍等之有害元素之銅合金在例如導電率大於60%之領域中，其抗張強度低至250至650 MPa，而在抗張強度超過700 MPa之領域中，其導電率低至小於20%。如上述，先前之銅合金幾乎皆爲僅爲抗張強度（MPa）與導電率（%）之任一方之性能爲高者。而且沒有抗張強度大於1 GPa之高強度者。

例如，在專利文獻1中，提出析出所謂之科森（Corson）系之銅合金。該科森系合金之抗張強度為750至820 MPa而導電率做為40%，在不含鉍等對環境有害元素之合金中，比較上，抗張強度與導電率較為平衡者。

可是，該合金在其高強度化與高導電率化之任一方皆有其極限，如下如示，在製品差異上留下問題。該合金為具有由 Ni_2Si 之析出所導致之時效硬化性者。而若減少鎳及矽之含量以提高導電率時，抗張強度即顯著降低。另一方面，即使為增加 Ni_2Si 之析出量而增加鎳與矽之含量，抗張強度之上升也有其限度，而且導電率顯著下降。因此，科森系合金抗張強度高的領域與導電率高的領域中之抗張強度與導電率之平衡變差，以至於產品變化變狹。原因如下。

合金之電阻（或其倒數之導電率）係由電子散射（electronnic scattering）所決定者，且由固溶於合金中之元素種類而變動很大。固溶於合金中之鎳會使電阻值顯著上升（使導電率顯著降低），因此，在上述科森（Corson）系合金中，增加鎳之含量即降低導電率。另一方面，銅合金之抗張強度係由時效硬化作用而得。析出物之量越多，或析出物分散越細微，抗張強度越提升。科森系合金之析出粒子為 Ni_2Si ，所以在析出量方面與分散狀況方面之高強度化有其限度。

專利文獻2揭示含有鉻、鋳等之元素，規定表面硬度與表面粗度之細絲壓焊連接（wire bonding）性良好之銅

合金。如該實施例中所記載，該銅合金係以熱軋與固溶處理（solution treatment）為前提而製造者。

但是，要進行熱軋時，為防止熱裂或去除氧化皮（scale），必須進行表面處理，而降低產率。另外，因為經常在大氣中加熱，所以矽、鎂、鋁等之活性之添加元素容易氧化。因此，所產生之粗大內部氧化物會導致最終產品之特性惡化，問題很多。另外，熱軋或固溶處理時需要龐大之能量。如上述，引用文獻2所記載之銅合金係以熱軋與固溶處理為前提，因此由製造成本之降低與節省能源等之觀點看來有問題，同時起因於粗大氧化物之產生等之產品特性（抗張強度與導電率之外，彎曲加工性疲勞特性等）會導致惡化之問題。

圖2、3與4分別為鈦鉻二元系狀態圖，鉻鋇二元系狀態圖以及鋇鈦二元系狀態圖。由該等圖可知，在含有鈦鉻或鋇之銅合金中，在凝固後之高溫域中容易產生鈦－鉻、鉻－鋇或鋇－鈦化合物，而該等化合物會妨礙對析出強化有效之 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻或金屬鋇之細微析出。換言之，經由熱軋等之熱工程所製造之銅合金之情形。析出強化不充分，且僅能獲得缺乏延性與韌性之材料。由此可見，專利文獻2所記載之銅合金有產品特性上之問題。

另方面，上述之安全工具用材料除了要求匹敵工具用鋼之機械性質，如強度或耐磨損性之外，也要求不會發生爆炸原因之火化，即優異之耐火花產生性。因此，安全工

(5)

具用材料也多使用熱傳導性高之銅合金，尤其是利用鈹之時效析出而強化之銅－鈹合金。如上所述，銅－鈹合金雖然為環境上問題很多之材料，銅－鈹合金還是常被採用做為安全工具用材料，其理由如下。

圖5為表示銅合金之導電率〔IACS (%)〕與熱傳導度〔TC (W/m·K)〕之關係之圖。如圖5所示，兩者大致上成1:1之關係，所謂提升導電率〔IACS (%)〕即為提升導熱率〔TC (W/m·K)〕，換言之，不外是提高耐火花發生性。使用工具時，若施加撞擊等急劇之力而產生火花是由於撞擊等所產生之熱燃燒合金中之特定成分所致。如非專利文獻2所記載，鋼的導熱率低達銅的導熱率之1/5以下，因此，容易發生局部之溫度上升。因為鋼含有碳，因此容易發生「 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 」之反應而產生火花。事實上，不含碳之純鐵不發生火花為眾所周知。容易發生火花之其他金屬有鈦或鈦合金。此為由於鈦的導熱率低達銅的1/20，而且會發生「鈦 + $O_2 \rightarrow CO_2$ 」之反應所致。另外，圖5為整理非專利文獻1之資料而得。

但是，如上所述，導電率〔IACS (%)〕與抗張強度〔TS (MPa)〕處於換位 (trade-off) 之關係，要同時提升兩者至為困難，先前除了上述之銅－鈹合金之外沒有既具有工具鋼一樣的高抗張強度又具備充分高之導熱率TC之銅合金。

〔專利文獻1〕專利第2572042號公報

〔專利文獻2〕專利第2714561號公報

〔非專利文獻1〕伸銅品資料冊，平成9年8月1日、日本伸銅協會發行，328至355頁

〔非專利文獻2〕工業加熱，第36冊，No 3（1999），日本工業爐協會發行，59頁

【發明內容】

〔發明擬解決之問題〕

本發明之第1目的在提供一種銅合金，其不含對環境有害之鉍等元素，產品變化豐富、高濕強度、延性及加工性優異，另外，對於安全工具用材料所要求之性能，即熱導率、耐磨損性及耐火花產生性優異。

所謂「產品變化豐富」意指可以藉由微調添加及／或製造條件，將導電率與抗張強度之平衡（balance）由與鉍添加銅合金之相同程度或高於該程度之位準（level）調整至與先前所知之銅合金相同之低位準。

另外，所謂「導電率與抗張強度之平衡為與鉍添加銅合金與相同程度或高於該程度之位準」具體地意指可以滿足下述之（a）式之狀態。以下稱此狀態為「抗張強度與電導率之平衡極好之狀態」。

$$TS \geq 648.06 + 985.48 \times \exp(-0.0513 \times IACS) \cdots (a)$$

但（a）式中之TS意指抗張強度（MPa），IACS意指電導率（%）。

銅合金除了上述之抗張強度與導電率之特性之外，也需要某種程度之高溫強度（High femperature strength）

。此係因為例如汽車或電腦所用之連接器材料有時曝露於超過 200℃ 之環境中之故。純銅被加熱至 200℃ 以上時室溫強度大幅下降，已經無法保持企望之彈簧特性，但是上述之銅－鈹系合金或科森（Corson）系合金即使被加熱至 400℃，其室溫強度也幾乎不降。

因此，高溫強度是以與銅－鈹系合金等相等或更高之位準為目標。具體地說，將加熱試驗前後之硬度下降率為 50% 之加熱溫度定義為耐熱溫度，並以耐熱溫度超過 350℃ 時之高溫強度為優異。較佳耐熱溫度為 400℃ 以上。

對於彎曲加工性也是以與銅－鈹系合金等之先前之合金相等之位準以上為目標。具體地說，以各種曲率半徑對試樣實施 90° 彎曲試驗以測定不發生破裂之最小曲率半徑 R ，並依據其與板厚 t 之比 $B (= R/t)$ 評估彎曲加工性。彎曲加工性之良好範圍為抗張強度 TS 為 800 MPa 以下之板材為可以滿足 $B \leq 2.0$ 者，抗張強度 TS 超過 800 MPa 之板材為可以滿足下列 (b) 式者。

$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp\{(TS - 615.675)/2358.08\}^2 \cdots (b)$$

做為安全工之銅合金除了上述之抗張強度 TS 以及導電率 $IACS$ 之特性以外，也要求耐磨損性。因此，耐磨損性也以與工具鋼相同之位準。具體地說，以在室溫下之硬度在維氏硬度（Vickers hardness）250 以上者為優異之耐磨損性。

〔 解決問題之方法 〕

(8)

本發明之要旨爲下面（1）項所示之銅合金以及下面（2）項所示之銅合金之製造方法。

（1）一種銅合金，在質量％上，含有由鉻：0.1至5％，鈦：0.1至5％以及鋯：0.1至5％之中選出之兩種以上，其餘由銅與雜質所構成，其特徵爲存在於合金中之析出物與夾雜物之中，粒徑超過 $1\mu\text{m}$ 者之粒徑與析出物與夾雜物之合計個數滿足下面（1）式

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

但是， N 爲每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數， X 爲析出物與夾雜物之粒徑（ μm ）。

該銅合金也可以將銅之一部分取代以含有銀：0.01％至5％者，含有由下面之第1群至第3群中之至少一群所選出之一種以上之成分之總量5％以下者，含有由鎂、鋰、鈣以及稀土元素之中所選出之一種以上合計0.001至2％者，或由鉍（Bi）、鉈（Tl）、銣（Rb）、鉯（Cs）、銦（Sr）、鋇（Ba）、鎝（Tc）、錒（Re）、銱（Os）、銑（Rh）、銲（In）、鈀（Pd）、釷（Po）、銻（Sb）、鉛（Hb）、金（Au）、鉑（Pt）與鎳（Ga）之中所選出之一種以上總量爲0.001至0.3％者之任一種。

第1群：在質量％上，磷、硫、砷、鉛及硼及各0.001至0.5％

第2群：在質量％上，錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢及鎳各0.01至0.5％

第3群：在質量％上，鋅、鎳、碲、鎢及硒各0.01至3

%

該等合金之至少一種合金元素在微小區域之平均含量之最大值與平均含量之最小值之比宜大於 1.5。另外，結晶粒徑宜為 0.01 至 35 μm 。

(2) 一種銅合金之製造方法，存在於合金中之析出物與夾雜物之中，粒徑大於 1 μm 者之粒徑與合計個數滿足下面 (1) 式，其特徵為：熔製具有上述 (1) 項所記載之化學成分之銅合金，並將鑄造而得之鑄片，至少由鑄造直後之鑄片溫度到 450°C 之溫度區域是以 0.5°C / 秒以上之冷卻速度加以冷卻。

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

但，N 為每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數（個 / mm^2 ），X 為析出物與夾雜物之粒徑（ μm ）。

在上述之冷卻後，宜實施在 600°C 以下之溫度範圍之加工，或進一步在 150 至 750°C 之溫度範圍實施保持 30 秒以上之熱處理。在 600°C 以下之溫度範圍之加工以及在 150 至 750°C 之溫度範圍保持 10 分鐘至 72 小時之熱處理也可以實施數次。另外，也可以在最後之熱處理之後，實施 600°C 以下之溫度範圍之加工。

本發明中所謂析出物係指例如 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯、金屬銀等，所謂夾雜物係指例如鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物或鋯－鉻化合物、金屬氧化物、金屬碳化物、金屬氮化物等。

【實施方式】

以下說明本發明之實施形態。又在下面說明中，各元素之含量中之「%」係指「質量%」。

1. 本發明之銅合金**(A) 化學成分**

本發明之銅合金之一含有鉻：0.01至5%，鈦：0.01至5%以及鋳：0.01%至5%之中所選出之兩種以上，而其餘具有由銅與雜質所構成之化學成分。

鉻：0.01至5%

若鉻之含量少於0.01%時，除了強度不足之外，即使含有鈦或鋳超過0.01%，也無法獲得強度與導電率平衡良好之合金。尤其是，要獲得與添加鉍銅合金相同或更強抗張強度與導電率之平衡最好狀態，宜含有0.1%以上。另一方面，若鉻含量超過5%時，金屬鉻之析出粗大而對彎曲特性，疲勞特性等有不良影響。因此，將鉻含量定為0.01至5%。鉻含量宜為0.1至4%，最佳為0.2至3%。

鈦：0.01至5%

若鈦之含量少於0.01%時，則即使含有鉻或鋳0.01%以上也無法獲得充分之強度。但是，若其含量超過5%，則其強度雖然增加，但是導電性變差。另外，在鑄造時會招到偏析（segregation）而不易獲得均質之鑄片，以致在

其後之加工時容易發生破裂或破片。因此，將鈦之含量定為0.01至5%。另外與鉻相同，為獲得抗張強度與導電率之平衡之最佳之狀態，鈦之含量宜超過0.1%。鈦之理想含量為0.1至4%，最理想為0.3至3%。

鉛：0.01至5%

若鉛少於0.01%，則使鉻或鈦之含量超過0.01%也無法獲得充分之強度。但是，若其含量超過5%時，雖然強度上升，但導電率變差。而且在鑄造時招致鉛之偏析而無法獲得均質之鑄片，以致在其後之加工時容易發生破裂與破片。因此，將鉛之含量定為0.01至5%。另外，與鉻相同，為獲得抗張強度與導電率之平衡之最佳狀態，鉛之含量宜超過0.1%。鉛之含量以0.1至4%為理想。最理想為0.2至3%。

本發明之另一種銅合金具有上述之化學成分，且含有以0.01至5%之銀以取代銅之一部分之銅合金。

銀為即使在固溶於銅矩陣之狀態下也不易惡化導電性之元素。另外，金屬銀可以藉由精細析出以提升強度。若與由鉻、鈦與鉛之中所選出之2種以上同時添加時，即有使有助於析出硬化之 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鉛或金屬銀之析出物更精細地析出之效果。該效果在0.01%以上時趨於顯著，但如超過5%即成飽和而導致合金之成本上升。因此，銀之含量以0.01至5%為理想，更理想為2%以下。

本發明之銅合金為提升耐蝕性與耐熱性，宜含有由下列之第1群至第3群之中至少一群所選出之一種以上之成分之總量5%以下以取代銅之一部分。

第1群：在質量%上，各0.001至0.5%之磷、硫、砷與硼。

第2群：在質量%上，各0.01至5%之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢與鉻。

第3群：在質量%上，各0.01至3%之鋅、鎳、碲、鎘與硒。

該等元素之任一者皆為既可維持強度與導電率之平衡，又具有提升耐蝕性與耐熱性之效果之元素。該項效果在分別含有0.001%以上之磷、硫、砷、鉛與硼，以及分別含有0.01%以上之鋅、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢、鉻、鋅、鎳、碲、鎘、硒與銻時才能發揮。但是，若該等之含量過多時，導電率會下降。因此，要添加該等元素時，磷、硫、砷、鉛及硼宜為0.001至0.5%，錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢及鉻宜為0.01至5%，鋅、鎳、碲、鎘與硒宜為0.01至3%。尤其是錫為有助於使鈦－錫之金屬間化合物精細析出而高強度化，所以宜積極地使用。砷、鉍與鎘為有害元素，宜極力避免使用。

此外，即使該等元素之含量在上述範圍內，若總量超過5%時，導電性即變差。因此，要使含有上述元素一種以上時，必須將其總量限制於5%以下。理想之範圍為

0.01至2%。

本發明銅合金為提升高溫強度，宜另含有合計 0.001 至 2% 由鎂、鋰、鈣與稀土族元素之中所選出之一種以上以取代銅之一部分。以下，稱此等元素為「第 4 群元素」

鎂、鋰、鈣與稀土元素為與銅矩陣 (matrix) 中之氧原子結合而產生精細之氧化物以提升高溫強度之元素。該等效在元素之合計含量超過 0.001 % 時才顯著。但是，若該含量超過 2 % 時，上述效果變得飽和而降低電導率，並且有使彎曲加工性變差之問題。因此含有由鎂、鋰、鈣與稀土元素中選出之一種以上時之合計含量以 0.001 至 2 % 為理想。另外，稀土元素也可以意指釷、釷與鐳系元素 (Lanthanoid) 且可以添加各元素之單體 (Simple substance)，也可以添加鈾鐳合金 (Misch metal)。

本發明之銅合金爲了擴充合金澆注時之液相曲線（*liquidus*）與固線（*solidus*）之寬度（ ΔT ），宜含有總量0.001至0.3%之由鉍、銑、鋰、鉈、錕、鋇、鎳、銻、鐵、銻、銨、鈹、釷、鐳、金、鉑與鎵之中選出之一種以上，以取代銅之一部分。以下稱此等元素爲「第5群元素」。另外 ΔT 在急冷凝固時，即由於過冷現象而變大，但是在此係以熱平衡狀態之 ΔT 爲標準來思考。

此等元素皆有降低固線以擴大 ΔT 之效果。若該寬度 ΔT 擴大時，在澆注後至凝固為止可以確保固定時間，而容易澆注，但是 ΔT 過大時，會降低溫度範圍之應力（

yield strength)，而在凝固末期會產生裂痕，即所謂焊錫脆性。因此， ΔT 宜設定於50至200℃之範圍內。

碳、氮與氧通常為做為雜質包含之元素。該等元素與合金中之金屬元素形成碳化物、氮化物與氧化物。若該等析出物或夾雜物夠精細，即與後面所述之 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 $ZrCr_2$ 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀等之析出物一樣有強化合金，尤其是提升高溫強度之作用，因此可以積極地添加。例如，氧有形成氧化物以提升高溫強度之效果。該效果在含有鎂、鋰、鈣與稀土元素，容易製得鋁、矽等氧化物之元素之合金之容易獲得。但是，此時也必須選定不易殘留固溶氧之條件。殘留固溶氧在氫氣氛下之熱處理時成為水蒸氣而發生水蒸汽爆炸，即氫病（含氫所導致的損壞），有時產生泡疤（blister）等而惡化產品之品質，因此必須注意。

若該等元素分別超過1%時即成為粗大析出物或夾雜物而降低延性。因此，宜分別限制於1%以下。較佳為小於0.1%。此外，若氫被包含於合金中為雜質時，氫氣即殘留於合金中，而成為壓延瑕疵等之原因，因此，其含量宜儘量減少。

（B）有關析出物及夾雜物之合計個數

在本發明之銅合金中，存在於合金中之析出物與夾雜物中，粒徑超過 $1\mu m$ 者之粒徑與析出物與雜質物之合計個數必須滿足下面（1）式。

(15)

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

但 N 為每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數（個／ mm^2 ）， X 為析出物與夾雜物之粒徑（ μm ）。在（1）式中，若析出物與夾雜物之粒徑之測定值為超過 $1.0\mu\text{m}$ 而低於 $1.5\mu\text{m}$ 時，則代入 $X = 1$ ，若超過 $(\alpha - 0.5)\mu\text{m}$ ，而低於 $(\alpha + 0.5)\mu\text{m}$ 時代入 $X = \alpha$ （ α 為 2 以上之整數）即可。

本發明之銅合金中，藉由精細析出 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀，即可不降低導電率而提升強度。該等係藉析出硬化以提升強度。固溶之鉻、鈦與鋯係因析出而減少，而銅矩陣之導電性接近純銅之導電性。

但是，若 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯、金屬銀、鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物或鋯－鉻化合物之粒徑析出大到 $20\mu\text{m}$ 時，延性即下降而容易發生例如，對連接器之加工時之彎曲加工或沖裁（blanking）時容易發生裂痕或破片。另外，有時在使用時會帶給疲勞特性或耐衝擊特性以不良影響。尤其是，若在凝固後之冷卻時產生粗大之鈦－鉻化合物時，其後續之加工工程中容易發生裂痕或破片。此外，在經時處理工程中，硬度會過度增加，因而阻礙 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀之精細析出，以致無法達成銅合金之高強度化。此種問題在存在於合金中之析出物與夾雜物之中，粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以上者之粒徑，與澱積物與夾雜物之合計個數未滿足上述

(1) 式時成爲顯著。

因此，本發明中，規定存在合金中之析出物與夾雜物之中粒徑超過 $1\ \mu\text{m}$ 者之粒徑與析出物與夾雜物之合計個數滿足上述 (1) 式爲必要條件。理想之析出物與夾雜物之合計個數爲滿足下面 (2) 式時，更理想者爲滿足下面 (3) 式時。另外，該等粒徑與析出物與夾雜物之合計個數係利用實施例所示之方法求得。

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

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

但， N 爲每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數，而 X 爲析出物與夾雜物之粒徑 (μm)。

(C) 有關至少一種合金元素之微小區域之平均含量之最大值與含量之最小值之比

若在銅合金中產生合金元素之濃度不同之區域精細地散佈之組織，即發生周期性之濃度變化時，即會抑制各元素之微擴散 (Micro diffusion) 並抑制粒界移動，因此，有容易獲得精細晶粒組織之效果。其結果是依據所謂之霍爾佩奇 (Hall-Petch) 法則，銅合金之強度與延性會提升。所謂微小區域係指 0.1 至 $1\ \mu\text{m}$ 直徑所構成之區域，實質上係指與 X 射線分析時之照射面積相對應之區域。

另外，在本發明中所謂合金元素濃度不同之區域係指下面兩種。

(1) 基本上具有與銅相同之 fcc 構造，但與合金元素

濃度不同之狀態。因為合金元素濃度不同，雖然一樣為fcc構造，通常光柵常數不同，加工硬化之程度當然也不同。

(2) 在fcc母相中散佈精細析出物之狀態。因為合金元素濃度不同，所以經過加工、熱處理後之析出物之散佈狀況當然不同。

所謂在微小區域之平均含量係指在X射線分析中縮小至一定之 $1\mu\text{m}$ 以下之光徑時之分析面積之值，即在該區域之平均值。若為X射線分析，則以具有場致發射型（Field emission type）之電子槍之分析裝置為理想。分析方法以具有濃度周期之 $1/5$ 以下之解相力之分析方法為理想，更理想者為 $1/10$ 。其理由是，若分析區域對濃度周期過大，則整體被平均而無法顯現濃度差。通常可以用探針直徑為 $1\mu\text{m}$ 左右之X射線分析法測定之。

決定材料特性者為母相中之合金元素濃度與精細析出物，在本發明中，係以含有精細析出物之微小區域之濃度差做為問題。因此，來自 $1\mu\text{m}$ 以上之粗大析出物或夾雜物之信號（Signal）成為干擾要因。但是，要由工業材料完全去除粗大析出物或粗大夾雜物並不容易，在分析時必須將來自上述之粗大析出物與夾雜物之干擾要因去除。為此，需要採取下面措施。

亦即，視材料，利用探針直徑為 $1\mu\text{m}$ 左右之X射線分析裝置進行線分析以掌握濃度之周期構造。如上所述，決定分析方法俾使探針直徑成為小於濃度周期之 $1/5$ 以下。

然後，決定周期會出現3次以上之充分長度之線分析長度。以此條件進行 m 次（最好10次以上）之線分析，並對各線分析之結果決定濃度之最大值與最小值。

最大值與最小值之數成為 m ，但針對每一值由值大的一方去掉20%以求其平均。藉此，即可去除來自上述之粗大析出物與夾雜物之信號之干擾要因。

依據去除掉上述之干擾要因之最大值與最小值之比，求得濃度比。另外，濃度比只要針對具有 $1\mu\text{m}$ 以上之周期性之濃度變化之合金元素求取即可，對於偏聚分解（Spinodal decomposition）或精細析出物等小於 10nm 之原子位準（level）之濃度變化並未考慮。

在此對於藉由精細分佈合金元素可以提升延性之理由加以詳細說明。若合金元素之濃度發生變化，則在高濃度部分與低濃度部分之材料之固溶硬化之程度，或如上述，析出物之散佈狀況不同，所以兩部分之物理性質也不同。在此種材料之變形中，首先，是相對較軟之低濃度部分加工硬化，然後，相對較硬之高濃度部分才開始變形。換言之，整體材料會發生多次之加工硬化，因此，例如抗張變形時，表示高度之伸張而出現其他延性之提升效果。如上述，發生合金元素之周期性之濃度變化之合金中，一邊可以保持導電率與抗張強度之平衡，一邊在彎曲加工時等可以發揮優良之高延性。

另外，電阻（導電率之倒數）主要與電子移動因固溶元素之干擾引起而降低之現象相對應，幾乎不受晶界等精

細缺陷之影響，因此決不由於上述之細粒組織而降低導電率。

該等效果在母相中至少一種合金元素之微小區域之平均含量之最大值與平均含量之最小值之比（以下簡稱為「濃度比」。）為大於1.5時趨於顯著。濃度比並無特別規定，惟若濃度比過大時，銅合金所具有之fcc構造有無法保持之虞之外，電化特性之差變得過大而容易發生局部腐蝕等之弊害。因此，濃度比之理想值小20以下，更理想以小於10為佳。

（D）粒體粒徑

若將銅合金之晶體粒徑微細，不但有利於高強度化，而且可以提升延性而提升彎曲加工性等。但是，若晶體粒徑小於 $0.01\ \mu\text{m}$ 時，則高溫強度容易降低，超過 $35\ \mu\text{m}$ 時，延性降低。因此，晶體粒徑宜為 0.01 至 $35\ \mu\text{m}$ 。較佳粒徑為 0.05 至 $30\ \mu\text{m}$ 。最佳為 0.1 至 $25\ \mu\text{m}$ 。

2. 本發明之銅合金之製造方法

在本發明之銅合金中，妨害 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀之精細析出之鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物、鋯－鉻化合物等之夾雜物在凝固直後之時間點容易產生。此種夾雜物假使在鑄造後施予固溶化處理以上升該固溶化溫度也不易使其固溶化。在高溫中之固溶化處理只有招致夾雜物之凝集與粗大化而已。

因此，在本發明之銅合金之製造方法中，鑄造具有上述化學成分之銅合金並且至少由鑄造直後之鑄片溫度至 450°C 為止之溫度區域，以 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上之冷卻速度冷卻鑄成之鑄片，使存在於合金中之析出物與夾雜物之中粒徑大於 $1\mu\text{m}$ 者之粒徑與析出物與夾雜物之合計個數滿足下面(1)式。

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

(但， N 為每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數(個/ mm^2)， X 為析出物與夾雜物之粒徑(μm)。)

在該冷卻後，宜在 600°C 以下之溫度區域加工，或在該加工後，在 150 至 750°C 之溫度區域保持 30 秒以上之熱處理。若在 600°C 以下之溫度區域之加工以及 150 至 750°C 之溫度區域保持 30 秒以上之熱處理進行數次更為理想。在最後之熱處理之後施予上述之加工也可以。

(A) 至少由鑄造直後之鑄片溫度至 450°C 之溫度區域之冷卻速度： $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上

鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物、鋯－鉻化合物等之夾雜物、 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀產生於 280°C 以上之溫度區域。尤其是，若鑄造直後之鑄片溫度至 450°C 為上之溫度範圍之冷卻速度緩慢時，鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物、鋯－鉻化合物等之夾雜物形成得粗大，有時其粒徑達到 $20\mu\text{m}$ 以上，甚至數百 μm 。另外， Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀也

粗大化至 $20\ \mu\text{m}$ 以上。產生如此粗大之析出物與夾雜物之狀態下，後續之加工時不但有發生裂痕或破片之虞，而且在經時工程之 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀之析出硬化作用被傷害而無法將合金高強度化。因此，至少在該溫度範圍內，必須以高於 $0.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 之冷卻速度冷卻鑄片。冷卻速度越快越好，理想之冷卻速度為大於 $2^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，較佳為大於 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

(B) 冷卻後之加工溫度： 600°C 以下之溫度範圍

本發明之銅合金之製造方法中，鑄得之鑄片在以特定條件冷卻後，不必經過熱軋 (hot rolling) 或熔體化處理等熱軋處理，而僅藉由加工與經時熱處理之組合即製得最終產品。

壓延，拉絲等之加工可在 600°C 以下進行。例如，要採用連續鑄造時，也可以在凝固後之冷卻過程進行此等加工。若在超過 600°C 之溫度範圍內進行加工時，則加工時 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀會粗大地析出而使最終產品之延性，耐撞擊性，疲勞特性降下。此外，若在加工時上述析出物析出粗大時，則在經時處理時無法精細析出 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀，以致銅合金之高強度不充分。

加工溫度越低，加工時之位錯密度 (dislocation density) 越高，在後續進行之經時處理中，可以使 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀等析出更精細

。因此，可以賦予銅合金以更高之強度。因而理想之加工溫度為 450°C 以下，較佳為 250°C 以下。最佳為 200°C 以下。小於 25°C 也無妨。

另外，在上述溫度範圍之加工宜將其加工率（剖面減少率）訂為大於20%來進行。較佳為大於50%。若以此種加工率進行加工，則由其引入之位錯（dislocation）在經時處理時會成為析出核，因而可帶來析出物之精細化，另外，縮短析出所需之時間，並早期實現降低對導電性有害之固溶元素。

（C）經時處理條件：在 150 至 750°C 之溫度範圍保持30秒以上

經時處理使 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀析出以高強度化銅合金，同時對於降低對導電性有害之固溶元素（鉻、鈦等）以提升導電率有效。但是，若其處理溫度不達 150°C 時，需要長時間擴散析出元素而使生產力降低。另一方面，若處理溫度超過 750°C ，則析出物過於粗大，不但無法達到析出硬化作用所導致之高強度化，而且降低延性，耐撞擊性以及疲勞特性。因此，經時處理宜在 150 至 750°C 之溫度範圍內進行。理想之經時處理溫度為 200 至 700°C ，較佳為 250 至 650°C ，最佳為 280 至 550°C 。

經時處理時間少於30秒時，則即使將經時處理溫度設定較高也無法確保企望之析出量。因此，宜將 150 至 750°C

(23)

之溫度範圍之經時處理進行30秒以上。該處理時間宜為5分鐘以上，更理想為10分鐘以上。最理想為15分鐘以上。處理時間之上限雖無特別之限制，惟由處理費用之觀點看來以72小時以內為宜。另外，若經時處理溫度較高時，可以縮短經時處理時間。

另外，經時處理為防止表面因氧化而發生氧化皮（scale），宜在還原性氣氛中，惰性氣體氣氛中或20 Pa以下之真空中進行。藉由在此種氣氛下之處理，也可以確保優異之電鍍性。

上述之加工與經時處理必要時，可以重複進行。如重複進行，比進行一次處理（加工與經時處理），更可以在短時間獲得企望之析出量，並可以析出更細微的 Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀。此時，如要將處理重複2次進行時，宜將第2次之經時處理溫度設定較第1次之經時處理溫度低若干（低20至70℃）。之所以要進行此種熱處理是因為第2次之經時處理溫度較高時，在第1次經時處理時所產生之析出物會粗大化之故。在第3次以後之經時處理中，也同樣地，宜設定比前一次進行之時效處理之溫度為低。

（D）其他

在本發明之銅合金之製造方法中，對上述之製造條件以外之條件，如熔解，鑄造等之條件雖無特別限定，但是可以如下進行。

熔解以在非氧化性或還原性之氣氛下進行為佳。這是因為若熔銅中之固溶氧變多時，則在後工程中會產生水蒸汽而發生氣泡，即發生所謂之氫病等。另外，容易氧化之固溶元素，例如產生鈦、鉻等之粗大氧化物以致殘留至最終產品時，會使延性或疲勞特性顯著降低。

製得鑄片之方法在生產力或凝固速度上看來以連續鑄造為宜，惟只要滿足上述條件之方法，也可以使用其他方法，例如錠料法。此外，適當之澆注溫度為高於 1250°C 。更理想為 1350°C 以上。在此溫度下，即可充分熔解2種以上之鉻、鈦與鋯，且不致產生鉻－鈦化合物、鈦－鋯化合物、鋯－鉻化合物等夾雜物， Cu_4Ti 、 Cu_9Zr_2 、 ZrCr_2 、金屬鉻、金屬鋯或金屬銀等。

要利用連續鑄造以獲得鑄片時，在潤滑性上宜採用銅合金上常用之石墨模（graphite mold）。模的材質可以使用不易與主要合金元素之鈦、鉻或鋯反應之耐火物，例如氧化鋯。

〔實施例1〕

以高頻熔解爐真空熔製具有表1至4所示之化學成分之銅合金，並澆注於氧化鋯製之模型中而製得厚12 mm之鑄片。稀土元素則添加各元素之單體（simple substance）或鈾鑷合金（misch metal）。

〔表 1〕

合 金 No.	化 學 成 分 (質 量 % 、 剩 餘 部 分 : 銅 與 雜 質)			
	Cr	Ti	Zr	Ag
1	5.60*	0.02	—	6.01*
2	4.50*	6.01*	0.05	—
3	5.40*	0.08	5.20*	—
4	4.62*	—	5.99*	—
5	0.11	0.10	5.00	—
6	0.12	1.01	—	5.00
7	0.18	2.98	—	—
8	0.10	4.98	—	—
9	0.98	0.15	—	—
10	1.05	1.02	0.40	0.20
11	1.02	2.99	0.10	—
12	1.99	0.09	—	—
13	1.99	1.01	—	—
14	2.99	0.12	—	0.10
15	3.00	1.00	—	—
16	2.98	3.01	—	—
17	2.99	4.98	—	—
18	—	0.10	0.11	3.40
19	—	0.99	0.12	—
20	—	2.99	0.18	—
21	—	4.99	0.10	—
22	—	0.11	1.01	—
23	0.50	1.02	0.99	—
24	—	2.52	1.52	—
25	—	5.00	0.99	0.25
26	—	0.12	2.00	—
27	—	0.98	1.97	—
28	—	3.01	2.01	—
29	—	4.99	1.99	—
30	—	0.10	3.01	—
31	—	1.01	3.01	—
32	—	3.00	2.99	—
33	0.10	4.99	2.98	—
34	0.11	5.00	0.10	2.10
35	0.12	—	0.99	—
36	0.18	—	2.99	—
37	0.10	—	4.99	—
38	1.01	2.00	0.11	—
39	0.99	—	1.02	—
40	1.01	—	2.99	0.25
41	0.99	—	5.00	—
42	2.00	—	0.12	—
43	1.97	—	0.98	—
44	2.01	—	3.01	—
45	1.99	—	4.99	0.10
46	3.01	—	0.10	1.00
47	3.01	—	1.01	—
48	2.99	—	3.00	—
49	2.98	—	4.99	—
50	2.50	0.01	—	—
51	0.08	0.02	—	—
52	0.99	1.50	—	0.04
53	0.01	0.07	—	5.00
54	—	0.01	0.02	—
55	—	0.03	0.05	0.02
56	—	0.05	0.01	—
57	0.02	—	1.99	0.01
58	0.98	1.05	0.01	—
59	1.02	2.00	0.06	—
60	0.02	—	2.00	—

*表示超出本發明所規定之範圍。

表 2

合金 No.	化學成分(質量%、剩餘部分:銅與雜質)										
	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 素合計
61	1.03	1.56	—	—	P:0.001	—	—	0.001	Li:0.01	0.010	—
62	0.97	2.00	—	0.22	—	Si:2.10,W:1.20	Ni:1.20	4.50	—	—	—
63	0.98	1.99	—	—	—	Sn:5.00	—	5.00	—	—	—
64	1.01	2.05	—	—	—	—	—	0.00	—	—	Sb:0.3
65	0.99	1.99	0.10	—	—	Fe:5.00	—	5.00	—	—	0.300
66	1.01	2.02	0.49	—	—	Sn:1.49,Fe:0.49,Ta:0.01	Ni:0.01,Se:3.00	5.00	—	—	—
67	1.02	2.01	0.72	—	—	Sn:0.31	Zn:0.01	0.32	—	—	Bi:0.001,Hf:9.01
68	0.99	1.98	—	—	—	—	—	0.00	—	—	Hf:0.05
69	1.03	1.93	—	—	P:0.010	Sn:0.99,Fe:0.01,Si:0.01	—	1.02	—	—	—
70	1.01	1.95	—	—	—	Al:5.00	—	5.00	—	—	—
71	1.01	2.00	—	—	—	Sn:0.42,Mn:0.01,Co:0.01,Al:0.20	—	0.64	—	—	Sr:0.01
72	1.02	1.98	—	—	—	Sn:0.21,Si:0.49,W:2.80	—	3.50	—	—	—
73	0.98	2.01	—	0.10	B:0.010	—	Zn:0.21	0.22	Y:0.5,La:1.2	1.7	—
74	1.02	1.98	0.35	—	—	Sn:0.58	—	0.58	—	—	—
75	0.99	1.99	0.52	—	—	—	Ni:0.79	0.79	—	—	—
76	1.01	1.98	—	—	P:0.100	Mn:0.01,Al:0.01,V:2.50	—	2.62	—	—	—
77	0.99	1.98	—	—	—	Al:0.35,Mo:2.46,Ge:0.45	—	3.26	—	—	In:0.05,Tc:0.001
78	0.98	2.02	—	5.00	—	Si:2.00	—	2.00	—	—	—
79	0.98	1.79	—	—	—	Nb:0.02,Mo:0.02	—	0.04	Mg:0.001	0.001	—
80	1.02	2.02	—	—	—	Fe:0.01,Co:1.00	Ni:0.12	1.13	—	—	Hf:0.20
81	1.03	1.99	—	—	—	Sn:0.01,Co:0.49,Ta:0.30	—	0.80	—	—	—
82	0.99	2.01	3.00	—	B:0.500	Fe:0.10	Te:3.00	3.60	—	—	—
83	1.00	1.99	—	—	—	—	Zn:3.00	3.00	—	—	Sb:0.001
84	0.98	2.00	—	—	—	—	Ni:3.00	3.00	—	—	—
85	1.02	2.01	1.01	—	—	Si:5.00	—	5.00	—	—	—
86	—	1.99	1.00	—	—	Nb:5.00	—	5.00	—	—	—
87	0.99	1.50	—	—	—	Sn:0.41	—	0.41	—	—	—
88	—	1.99	0.99	—	—	—	Zn:0.25	0.26	—	—	—
89	—	1.99	0.99	—	P:0.001	Al:0.31	—	0.311	—	—	—
90	0.08	1.95	1.08	—	—	Sn:1.43,Al:0.65	—	2.08	Mg:0.1,Nd:0.2,Y:0.05	0.35	—

表 3

合金 No.	化學成分(質量%、剩餘部分:銅與雜質)										第 5 群元 素合計
	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	
91	0.49	2.01	1.00	—		V:0.01	Ni:0.01, Te:0.01	0.03		—	0.240
92	0.73	2.01	1.00	—		Sn:0.31, Fe:0.31, Si:0.39	Zn:0.01	1.02		—	
93	—	2.01	0.99	—		Sn:0.45		0.45		—	
94	—	1.99	0.98	—		Sn:1.00, Si:0.01		1.01		—	
95	—	2.00	0.97	—		Al:2.00, W:0.01		2.01		—	
96	—	2.00	0.99	—		Co:0.01, Ge:3.10		3.11		—	
97	—	2.00	0.99	—		Sn:0.20, Co:0.40, Si:0.47		1.07		—	
98	—	1.98	1.00	—	B:0.100		Te:1.46	1.56		—	
99	0.29	1.99	1.01	—		Co:2.00		2.00		—	
100	0.45	1.99	1.01	—		Si:0.40	Se:1.52	1.92		—	
101	—	1.99	1.01	—		Mn:0.01, Si:0.05		0.06		—	0.020
102	—	2.01	0.99	—		Mn:0.53, Si:2.00		2.53		—	
103	—	2.01	0.99	—		Mn:5.00		5.00		—	
104	—	2.01	1.00	—	B:0.001	W:2.30		2.30		—	
105	—	1.98	1.00	—		Sn:0.01		0.01		—	
106	3.00	1.98	1.00	—		Ge:3.01		3.01		—	
107	—	1.98	1.00	—		Ta:5.00		5.00		—	
108	—	2.00	0.99	0.25		Si:2.00, V:1.00	Zn:0.50	3.50		—	
109	1.02	2.00	1.01	—		Fe:0.10, Al:1.00, Si:1.00	Se:0.01	2.11		—	
110	1.00	—	1.99	—		Mo:5.00		5.00		—	
111	0.98	—	2.01	—			Zn:3.00	3.00		—	0.110
112	0.99	—	1.99	—		Al:3.52, Si:0.04		3.56		—	
113	0.99	1.00	2.01	—		Fe:3.20	Ni:1.00	4.20		—	
114	1.00	0.51	2.00	0.25		Sn:1.50	Ni:1.00	2.50		—	
115	1.01	0.75	2.01	—		W:5.00		5.00		—	
116	1.02	—	1.98	—		Sn:0.2, V:0.5		0.70	Mm:0.25	0.25	0.220
117	1.08	—	2.03	—		Sn:0.4, Nb:2.01		2.41	Sc:0.3, Gd:0.2	0.5	
118	0.99	—	1.99	—			Te:0.45	0.45		—	
119	0.98	—	2.01	—		Sn:0.41, Mn:0.01, Al:0.19		0.61		—	
120	1.01	—	2.01	—		Sn:0.19, Si:0.48	Zn:0.01	0.68		—	

m 表示鉕鎳合金。

表 4

合金 No.	化學成分(質量%、剩餘部分:銅與雜質)											第 5 群元 素合計
	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	
121	1.02	—	1.98	—	B:0.020	Ta:2.20	—	2.22	—	—	—	—
122	1.01	0.31	2.01	—	—	Co:5.00	—	5.00	—	—	—	—
123	1.00	0.49	1.98	—	—	Si:0.39	—	0.39	—	—	—	—
124	1.00	—	2.02	—	P:0.500	—	—	0.50	Nb:0.3,Ce:0.1	0.4	—	—
125	0.99	—	2.01	0.25	B:0.100	Si:1.00,Ta:0.99	Se:1.00	3.09	—	—	—	—
126	0.97	—	2.01	—	—	Mn:0.52,Si:2.00	—	2.52	—	—	—	—
127	1.02	—	1.99	—	—	Si:1.00,Nb:0.50,V:0.50,W:0.50	—	2.50	—	—	—	—
128	1.00	—	2.02	—	—	Al:0.11,Si:0.20	—	0.31	—	—	—	—
129	1.01	—	1.98	—	—	Sn:2.41,Al:0.19,Si:0.2	—	2.80	Mm:0.3,Li:0.05	0.35	Sb:0.005,Sr:0.03	0.035
130	0.98	3.00	2.00	—	—	Ge:5.00	—	5.00	—	—	—	—
131	1.01	—	1.98	—	P:0.100,B:0.100	—	Zn:3.00	3.20	—	—	—	—
132	0.97	—	2.01	3.00	—	Nb:0.01	Ni:3.00	3.01	—	—	—	—
133	0.99	0.98	2.00	—	—	Fe:0.15,Sn:0.08	—	0.23	—	—	Hf:0.13	0.13
134	4.10	—	5.20*	—	B:0.050	Si:2.40	Te:1.00	3.45	Ca:1.0,Li:1.0,Mg:1.0	3.0*	—	—
135	4.50	5.6*	—	—	—	W:1.50,Mo:2.1	Ce:2.40,Se:3.10*	9.1*	—	—	—	—
136	5.22*	1.25	5.32*	—	—	V:0.5,Fe:2.6	Ni:2.8	5.9*	—	—	Bi:3.5*	3.5*
137	4.52	0.05	—	—	—	Si:2.01,V:0.01	—	2.02	Sc:1.6,La:1.8	3.4*	Bi:0.020	0.020
138	4.99	0.05	—	6.00*	—	Sn:1.20,Co:0.20,Nb:1.10,Ge:0.10	—	2.60	Y:3.4	3.4*	Sr:0.01	0.01
139	4.20	2.01	5.48*	—	P:0.050	Al:0.01	Se:2.40	2.46	Ca:1.2,Ce:2.8	3.0*	In:1.4	1.4*
140	—	5.51*	5.01*	—	P:0.100	Sn:0.50,Ta:2.40,V:1.23	Te:0.42	4.65	—	—	Sr:0.98	0.98*
141	0.01	2.02	—	—	—	—	—	0.40	Mg:0.01,Ca:0.001	0.011	Ga:0.2,RB:0.08	0.28
142	1.00	1.51	—	—	—	Sn:0.04	—	0.37	Au:0.01	—	—	0.01
143	0.04	1.02	—	—	P:0.001	Co:0.05,Sn:0.32	—	0.01	La:0.01,Nd:0.011	0.021	Ti:0.04,Po:0.02	0.06
144	4.01	1.82	—	0.01	—	—	Zn:0.01	0.01	Ca:0.1,Gd:0.003	0.103	Pd:0.1,Os:0.03	0.13
145	1.02	1.59	—	—	—	Mn:0.5,Nb:0.21,Ta:0.01	Ni:0.05,Te:0.04	0.81	—	—	Re:0.05,Tc:0.01	0.06
146	2.02	2.01	0.01	—	—	Sn:0.45	Zn:0.4	0.85	—	—	Ba:0.2	0.2
147	0.05	2.49	0.02	—	—	—	Se:0.05	0.05	Sm:0.001	0.001	Rh:0.03,Tc:0.001	0.031
148	0.03	—	4.02	4.06	B:0.002	Fe:0.02,Si:0.05	—	0.07	Ce:0.002,Li:0.1	0.102	Cs:0.001,Ba:0.2	0.201
149	1.22	—	4.89	0.05	—	—	—	—	La:0.2	0.2	Rb:0.002,Bi:0.2	0.202
150	2.21	—	2.03	—	—	Mo:0.01	—	0.01	—	—	Re:0.001,Hf:0.2	0.201
151	0.80	1.40	—	—	B:0.01,S:0.03	Si:0.3	—	0.34	—	—	Bi:0.05	0.05
152	1.30	1.25	—	—	P:0.01,S:0.001	Sn:0.2	Se:0.1	0.31	Ca:0.01	0.01	Pt:0.01,In:0.1	0.11
153	0.20	1.09	0.32	—	—	Nb:0.2	Zn:0.1	0.30	Y:0.02,La:0.02	0.04	Hf:0.05,Pt:0.09	0.14
154	1.01	1.35	—	0.05	S:0.5	Si:0.2,Sn:0.2	—	0.90	Ca:0.02	0.02	Pt:0.25,Ba:0.03	0.28

*表示超出本發明所規定之範圍。

m 表示鉕鎳合金。

將製得之鑄片由鑄造直後之溫度（由鑄模取出直後之溫度） 950°C 藉由噴霧冷卻冷卻之。藉由埋置於鑄模之熱電偶（thermocouple）測試特定位置之鑄模之溫度變化，並以接觸式溫度計測定鑄片出模後之表面溫度多處。並用該項結果與傳熱解析計算出到 450°C 為止之鑄片表面之平均冷卻速度。凝固起始點係備妥各成分之熔液0.2公克，並利用特定速度之連續冷卻中之熱分析而求得。藉由切斷與切削由製得之鑄片製作厚10 mm×寬80 mm×長150 mm之熱軋材料。為比較而針對一部分之熱軋材料進行在 950°C 下之熔體化熱處理。在室溫下對該等熱軋材料施予壓下率（rolling reduction）20至95%之壓延（第1次壓延）成為厚度0.6至8.0 mm之板材，再以特定之條件施予經時處理（第1次經時）而製得樣本。對於一部分之樣本再於室溫中進行壓下率40至95%之壓延（第2次壓延）成為厚度0.1至1.6 mm，並在特定之條件下進行經時處理（第2次經時）。該等製造條件如表5至9所示。另外，在表5至9中進行上述固溶化處理之例為比較例6、8、10、12、14及16。

針對如此製成之樣本，利用下面手法求得析出物與夾雜物之粒徑及每單位面積之合計個數、抗張強度、導電率、耐熱溫度以及彎曲加工性。該等結果附記於表5至9。

< 析出物與夾雜物之合計個數 >

鏡面研磨垂直於各樣本之壓延面且平行於壓延方向之剖面，並以原封不動之狀態，或以氨水溶液蝕刻後，以光

學顯微鏡以100倍倍率觀察1 mm×1 mm之視野。然後，測定析出物與夾雜物之長徑（以中途不接觸晶界之條件可以在晶內拉得最長之直線長度）而得之值定義為粒徑。在（1）式中，析出物與夾雜物之粒徑之測定值為10 μm至1.5 μm時，代入 $X = 1$ ， $(\alpha - 0.5) \mu\text{m}$ 至 $(\alpha + 0.5)$ 時，代入 $X = \alpha$ （ α 為2以上之整數）即可。另外，以每粒徑交叉1 mm×1 mm視野之框線者當做1/2，在框線內者當做1以計算合計個數 n_1 ，並將任意選擇之10個視野中之個數 $N (= n_1 + n_2 + \dots + n_{10})$ 之平均值 $(N/10)$ 定義為該試料之每一粒徑之析出物與夾雜物之合計個數。

< 濃度比 >

研磨合金剖面並以0.5 μm之光束直徑，在2000倍視野中以X射線分析將50 μm長度隨機進行10次線分析以求得每次線分析中各合金元素之含量之最大值與最小值。針對最大值與最小值分別去除2個大值而求得剩下之8次分之最大值與最小值之平均值，並算出其比做為濃度比。

< 抗張強度 >

由上述之樣本採取JIS Z 2201所規定之13B號試樣俾抗張方向與壓延方向成為平方，並依據JIS Z 2241所規定之方法求得室溫（25℃）中之抗張強度〔TS（MPa）〕。

< 導電率 >

由上述之樣本採取寬 10 mm × 長 60 mm 之試樣俾長度方向與壓延方向成為平行，並在試樣之長度方向通電以測定試樣之兩端之電位差，且以四端法求得電阻。接著由測微計（micrometer）測得之試樣之體積算出每單位面積之電阻（電阻率），並由與退火多晶純銅之標準試樣之電阻率 $1.72 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 之比求得導電率〔IACS（%）〕。

< 耐熱溫度 >

由上述樣本採取寬 10 mm × 長 10 mm 之試樣，且鏡面研磨與壓延方向平面之剖面，並將正四角椎之鑽石壓頭（Indenter）以載重 50 公克按壓試樣，而由載重與凹陷之表面積之比測定被定義之維氏硬度（Vicker hardness）。另外，在特定溫度下將其加壓 2 小時，並冷卻至室溫後，再測定維氏硬度，而以該硬度成為加熱前硬度之 50% 之加熱溫度做為耐熱溫度。

< 彎曲加工性 >

由上述樣本採取多個寬 10 mm × 長 60 mm 之試樣俾長度方向與壓長壓延方向成為平行，並變化彎曲部之曲率半徑（內徑）以實施彎曲試驗。並且利用光學顯微鏡由外徑側觀察試驗後以試樣之彎曲部。而以未發生裂痕之最小曲率半徑為 R ，以求得與試樣之厚度 t 之比 $B / (= R / t)$ 。

表 5

區分	合金 No.	製造條件										①	②	晶體粒徑 (μm)	機械性能		耐熱溫度 (℃)	B (R/t)	評估	
		冷卻速度 (℃/s)		第 1 次軋製		第 1 次熱處理		第 2 次軋製		第 2 次熱處理										
		溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間											
本 發 明	1	5	11	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	5.6(鈦)	30	710	60	500	1	○
	2	6	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	2.5(鈦)	20	900	40	450	2	○
	3	7	12	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	11.5(鈦)	18	1178	20	450	3	○
	4	8	11	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	8.8(鈦)	10	1350	10	450	5	○
	5	9	9	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	2.8(鈦)	22	805	70	500	1	○
	6	10	10	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	19	880	65	450	1	○
	7	11	11	25	1.8	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	0.9	1305	15	500	4	○
	8	12	9	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	4.5(鈦)	10	750	75	500	1	○
	9	13	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	20	915	31	500	2	○
	10	14	11	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.5(鈦)	32	750	62	500	1	○
	11	15	12	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	10	920	31	500	2	○
	12	16	11	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	3	1180	18	500	2	○
	13	17	9	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	0	1250	11	500	2	○
	14	18	10	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	32	750	62	500	1	○
	15	19	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	925	35	500	2	○
	16	20	11	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	10	1362	18	500	5	○
	17	21	12	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	△	—	0.8	1450	14	500	6	○
	18	21	10	25	2.1	400	25	2h	25	0.2	—	—	○	4.8(鈦)	0.1	1390	10	450	4	○
	19	22	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.5(鈦)	31	761	52	500	1	○
	20	23	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	21	930	34	500	2	○
	21	24	9	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	5	1365	29	500	4	○
	22	24	9	25	1.9	400	25	2h	25	0.2	—	—	◎	—	1	1192	20	450	2	○
	23	25	10	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	△	—	0.5	1482	15	500	6	○
	24	26	11	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	34	785	48	500	1	○
	25	27	11	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	26	934	35	500	2	○
	26	28	12	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	19	970	31	500	2	○
	27	29	11	25	1.9	400	25	2h	25	0.1	350	10h	△	—	0.1	1492	14	500	6	○
	28	30	9	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.5(鈦)	30	789	47	500	1	○
	29	31	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	17	941	28	500	2	○
	30	32	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	1	1210	15	500	4	○
	31	33	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	○	—	0.8	1376	10	500	5	○
	32	34	9	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	△	3.0(鈦)	0.02	1520	5	500	7	○
	33	35	10	25	2.0	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	21	850	45	500	2	○
	34	36	11	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.9(鈦)	5	1080	46	500	3	○
	35	37	11	25	2.1	400	25	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1142	30	500	3	○

本發明

「時間」之「h」表小時 (hour)。
①之「△」、「○」及「◎」分別表示滿足 (1) 式、(2) 式與 (3) 式。
②表示含量之最大値/含量之最小値。括弧內為目標元素。

表 6

品名	合金 No.	製造條件										①	②	晶體粒徑 (μm)	抗張強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫度 (℃)	特性	
		冷卻速度 (℃/s)		第 1 次電製		第 1 次熱處理		第 2 次電製		第 2 次熱處理									
				溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間								
本 發 明	36	38	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.0(鈹)	29	750	60	500	1	○
	37	39	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	854	45	500	2	○
	38	40	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	6	1000	30	500	2	○
	39	41	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	1	1180	22	500	3	○
	40	42	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.5(鈹)	30	720	60	500	1	○
	41	43	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	19	842	41	500	2	○
	42	44	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	998	30	500	2	○
	43	45	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	1	1123	29	500	3	○
	44	46	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	4.2(鈹)	34	780	55	500	1	○
	45	47	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	16	850	42	500	2	○
	46	48	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	5	1002	28	500	2	○
	47	49	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	○	—	0.2	1200	21	500	4	○
	48	61	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	16	1120	31	550	3	○
	49	62	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	5	1062	35	450	3	○
	50	63	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	2.9(鈹), 1.5(鈹)	1	1075	27	450	3	○
	51	64	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	970	40	450	2	○
	52	65	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	3.2(鐵), 1.8(鈹)	15	975	33	500	2	○
	53	66	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	3	1061	28	500	3	○
	54	67	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	1	1059	29	500	3	○
	55	68	10	25	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	954	35	450	2	○
56	69	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	0.9	1052	28	450	3	○	
57	70	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	1	1049	28	450	3	○	
58	71	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	3	1058	27	450	3	○	
59	72	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1055	29	450	3	○	
60	73	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	3	1002	32	450	2	○	
61	74	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1045	35	550	3	○	
62	75	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1028	32	500	2	○	
63	76	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	4.2(鈹), 3.2(鈹)	2	1062	27	450	2	○	
64	77	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	950	42	450	2	○	
65	78	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1061	27	450	3	○	
66	79	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	9	1006	29	550	2	○	
67	80	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	12	954	35	450	2	○	
68	81	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	3	1056	28	450	3	○	
69	82	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	—	2	1002	32	500	2	○	
70	83	9	25	2.1	400	2h	25	—	—	—	—	◎	3.2(鈹), 1.9(鈹)	25	880	40	450	2	○

本 發 明

「時間」之「h」表示小時 (hour)
①之「○」與「◎」表示分別表示 (2) 式與 (3) 式。
②表示「含」之最大値 / 含量之最小値」。括弧內為目標元素。

表 7

區分	合金 No.	製造條件										①	②	晶粒徑 (μm)	特性			轉出加工性	
		冷卻速度 (°C/s)	第 1 次軋製		第 1 次熱處理		第 2 次軋製		第 2 次熱處理		抗張強度 (MPa)				導電率 (%)	耐熱溫度 (°C)	B (R/I)	評估	
			溫度 (°C)	厚度 (mm)	溫度 (°C)	時間	溫度 (°C)	厚度 (mm)	溫度 (°C)	時間									
本 發 明	71	84	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1058	29	450	3	○			
	72	85	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1059	28	500	3	○			
	73	86	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1056	28	500	3	○			
	74	87	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1043	28	500	3	○			
	75	88	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1056	30	500	3	○			
	76	89	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1006	34	500	2	○			
	77	90	12	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1059	28	500	3	○			
	78	91	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1059	29	500	3	○			
	79	92	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1123	25	600	3	○			
	80	93	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	982	45	500	2	○			
	81	94	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1067	28	500	3	○			
	82	95	9	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	1058	29	500	3	○			
	83	96	12	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	978	32	500	2	○			
	84	97	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1082	26	500	3	○			
	85	98	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	1055	28	500	3	○			
	86	99	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1056	28	500	3	○			
	87	100	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1050	29	500	3	○			
	88	101	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1062	27	500	3	○			
	89	102	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	980	33	500	2	○			
	90	103	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	992	35	500	2	○			
本 發 明	91	104	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1060	28	500	3	○			
	92	105	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1055	28	500	3	○			
	93	106	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	992	32	500	2	○			
	94	107	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	960	35	500	2	○			
	95	108	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1058	29	500	3	○			
	96	109	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	1100	27	500	3	○			
	97	110	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	980	33	500	2	○			
	98	111	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	950	35	500	2	○			
	99	112	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	982	32	500	2	○			
	100	113	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	1000	32	500	2	○			
	101	114	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	1005	62	500	2	○			
	102	115	12	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	984	35	500	2	○			
	103	116	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	962	43	550	2	○			
	104	117	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	1005	35	550	2	○			
	105	118	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	990	28	500	2	○			

「時間」之「h」表小時 (hour)。
①之「◎」表示滿足 (3) 式。
②表示「含量之最大値 / 含量之最小値」。括弧內為目標元素。

84

表 8 成分	合金 No.	製造條件										①				品質瑕疵 (μm)	特性		
		冷卻速度 (℃/s)		第 1 次成型		第 1 次熱處理		第 2 次成型		第 2 次熱處理		②	抗拉強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫度 (℃)		彎曲加工性		
				厚度 (mm)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間								
		溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	時間	時間		時間	時間	時間
106	119	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	18	979	34	500	2	○		
107	120	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	15	980	36	500	2	○		
108	121	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	14	980	34	500	2	○		
109	122	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	11	992	32	500	2	○		
110	123	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	16	985	31	500	2	○		
111	124	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	18	992	34	550	2	○		
112	125	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	9	1001	30	500	2	○		
113	126	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	13	993	31	500	2	○		
114	127	12	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	7	1012	30	500	2	○		
115	128	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	19	950	48	500	2	○		
116	129	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	8	970	46	600	2	○		
117	130	12	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	1	1180	25	500	3	○		
118	131	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	13	960	33	500	2	○		
119	132	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	12	983	34	500	2	○		
120	133	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	24	920	43	500	2	○		
121	50	10	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	30	601	62	450	1	○		
122	51	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	32	600	80	450	1	○		
123	52	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	28	861	20	450	1	○		
124	53	9	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	32	605	58	450	1	○		
125	54	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	30	598	60	450	1	○		
126	55	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	28	604	59	450	1	○		
127	56	11	25	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	30	608	55	450	1	○		
128	57	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	○	20	1201	10	450	3	○		
129	58	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	28	861	23	450	2	○		
130	59	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	25	940	18	450	2	○		
131	60	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	○	18	1210	9	450	3	○		
132	141	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	25	946	45	550	2	○		
133	142	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	29	857	42	450	2	○		
134	143	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	30	771	52	550	1	○		
135	144	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	32	911	49	550	1	○		
136	145	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	32	871	43	450	1	○		
137	146	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	24	944	52	450	2	○		
138	147	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	19	1028	32	550	2	○		
139	148	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	○	30	1295	21	550	2	○		
140	149	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	∧	10	1467	7	600	4	○		
141	150	11	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	15	948	43	450	3	○		
142	151	10	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	20	1037	25	450	2	○		
143	152	11	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	18	1009	28	500	2	○		
144	153	9	25	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	25	1039	24	550	2	○		
145	154	10	25	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	◎	15	1028	22	500	2	○		

① 時間之表示法， Δ 為大圓， $\odot$ 為小圓， h 為小時 (hour) 之表示， min 為分鐘， sec 為秒， ms 為毫秒， μs 為微秒， ns 為納秒， ps 為皮秒， fs 為飛秒， as 為阿秒， zs 為zeptosecond， ys 為yoctosecond。

表 9

區分	合金 No.	製造條件										特性								
		冷卻速度 (℃/s)	第 1 次軋製		第 1 次熱處理		第 2 次軋製		第 2 次熱處理		①	②	晶體粒徑 (μm)	抗張強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫度 (℃)	彎曲加工性			
			溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間							B (R/I)	評估		
比較 例	1	10	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	81	623	41	500	3	x	
	2	9	25	1.9	1.9	400	2h	25	0.1	—	—	x	—	—	—	—	—	—	—	
	3	10	25	1.8	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	35	1000	15	350	5	x	
	4	11	25	1.8	1.8	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	89	432	51	350	3	x	
	5	0.2*	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	90	598	41	430	3	x	
	6	10	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.1(鈦)	95	552	72	350	3	x	
	7	0.2*	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	85	510	25	350	3	x	
	8	10	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.05(鈦)	52	723	29	350	3	x	
	9	0.2*	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	39	700	45	350	3	x	
	10	9	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.05(鈦)	42	720	45	350	3	x	
	11	0.2*	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	43	710	43	350	3	x	
	12	10	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.25(鈦)	45	750	30	350	3	x	
	13	0.2*	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	49	700	23	350	3	x	
	14	62	11	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.2(鈨),0.1(鈦)	41	780	28	350	3	x
	15	98	0.2*	25	1.9	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	48	720	40	350	3	x
	16	98	10	25	1.9	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	x	0.1(鈦)	52	750	39	350	3	x
	17	134#	9	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	15	980	15	350	4	x
	18	135#	10	25	1.9	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	38	1420	2	350	7	x
	19	136#	11	25	1.9	1.9	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	12	1205	8	350	6	x
	20	137#	10	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	13	1063	15	350	5	x
	21	138#	10	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	13	1059	12	350	5	x
	22	129#	11	25	2.1	2.1	400	2h	25	0.1	350	10h	x	—	12	1059	12	350	5	x
	23	140#	11	25	2.0	2.0	400	2h	25	0.1	—	—	x	—	—	—	—	—	—	—

「#」表示化學成分超出本發明所規定之範圍。
「*」表示製造條件超出本發明所規定之範圍。
「時」表示時間之「h」表小時 (hour)。
① 之「x」表示皆無法滿足 (1) 至 (3) 式所規定之任何關係。
② 表示「x」含量之最大値/含量之最小値」。括弧內為目標元素。

彎曲加工性欄之「評估」在抗張強度 TS 爲 800 MPa 以下之板材時，爲滿足 $B \leq 2.0$ 者，在抗張強度 TS 超過 800 MPa 之板材時，可滿足 (b) 式時爲「○」，未能滿足時，爲「×」。

$$B \leq 41.2686 - 39.4583 \times \exp\left[\frac{(TS - 615.675)}{2358.08}\right]^2 \cdots (b)$$

圖 6 爲表示各實施例之抗張強度與導電率之關係之圖。另外，在圖 6 中，圖示有實施例 1 與 2 之本發明例之值。

如表 5 至 9 及圖 6 所示，本發明例 1 至 145 中，化學成分，濃度比以及析出物與夾雜物之合計個數係位於本發明所規定之範圍內，所以抗張強度與導電率皆滿足上述 (a) 式。因此，該等合金之導電率與抗張強度之平衡可以說與添加鉍銅合金相等或高於其位準。另外，本發明例 121 至 131 爲相同成分系而將添加量及／或製造條件微調之例。該等合金具有圖 6 中之「△」所示之抗張強度與導電率之關係，可以說是具有習知之銅合金之特性之銅合金。如上述，可知本發明之銅合金之抗張強度與導電率之變化豐富。另外，在耐熱溫度上，皆維持著 500℃ 之高水準。另外，彎曲特性也優異。

另一方面，比較例 1 至 4 以及 17 至 23 中，鉻、鈦與鋯之含量皆在本發明之規定範圍之外，彎曲加工也差。尤其是，比較例 17 至 23 中，第 1 群至第 5 群之元素之合計含量也超出本發明規定之範圍，所以導電率低。

比較例 5 至 16 皆具有本發明所規定之化學成分之合金例。但是，5、7、9、11、13 與 15 因爲澆注後之冷卻速度

慢，而比較例 6、8、10、12、14 與 16 皆進行過熔體化處理，因此濃度比與析出物與夾雜物之個數超出本發明所規定之範圍，而彎曲加工性差。另外，實施過固溶化處理之比較例相較於相同化學成分之本發明之合金（本發明例之 5、21、37、39、49 與 85），其抗張強度與導電率皆差。

比較例 2 與 23 因為第 2 次壓延時裂邊厲害而無法採取試樣，因此在特性評估之外。

[實施例 2]

其次，為調查過程（process）之影響，以高頻熔解爐熔鑄表 2 至 4 所示之具有第 67、114 與 127 之化學成分之銅合金，澆注於陶製之模型中而製得厚 12 mm×寬 100 mm×長 130 mm 之鑄片後，以實施例 1 相同之方法冷卻，以求得由凝固起始點到 450℃ 為止之平均冷卻速度。由該鑄片以表 10 至 12 所示之條件製作樣本。針對所製得之樣本，以上述方法調查析出物與夾雜物之合計個數、抗張強度、導電率、耐熱溫度以及彎曲加工性。該項結果附記於表 10 至 12。

表 10

合金 No.	製造條件												①	②	特性					
	第1次熱處理				第2次熱處理				第3次熱處理						抗張強 度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫 度 (℃)	B (R/L)	鑄出加工性 評估	
	冷卻速度 (℃ /s)	溫度 (℃)	厚度 (mm)	氣氛	溫度 (℃)	厚度 (mm)	時間	氣氛	溫度 (℃)	厚度 (mm)	時間	氣氛								
146	67	0.5	25	8.0	Ar	25	0.8	350	10h	Ar	—	—	—	◎	15	950	35	500	2	○
147	67	2.0	25	7.8	Ar	25	0.6	350	10h	Ar	—	—	—	◎	23	921	38	500	2	○
148	67	10.0	25	8.0	Ar	25	1.5	350	10h	Ar	—	—	—	◎	15	915	36	500	2	○
149	67	0.5	25	5.1	Ar	25	0.7	350	10h	Ar	—	—	—	◎	8	1048	30	500	3	○
150	67	2.0	25	4.9	Ar	25	0.5	350	10h	Ar	—	—	—	◎	4	1055	23	500	3	○
151	67	10.0	25	4.9	Ar	25	0.3	350	10h	Ar	—	—	—	◎	7	1060	25	500	3	○
152	67	5.0	25	0.6	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	◎	16	953	32	400	2	○
153	67	0.5	25	0.6	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	◎	3	1052	24	500	3	○
154	67	0.5	25	0.6	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	0.1	300	1h	Ar	2	1148	15	500	3	○
155	67	0.5	25	0.6	Ar	250	0.2	350	10h	Ar	0.1	300	2h	Ar	2	1150	15	500	3	○
156	67	0.5	25	0.6	Ar	250	0.2	350	10h	Ar	0.1	280	8h	Ar	5	1082	20	500	3	○
157	67	2.0	25	0.6	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	—	—	—	◎	4	1050	25	500	3	○
158	67	10.0	25	0.6	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	◎	0.9	1115	21	500	3	○
159	67	10.0	25	0.6	真空	200	0.1	300	20h	Ar	—	—	—	◎	1	1115	24	500	3	○
160	67	10.0	50	0.6	真空	200	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	◎	0.9	1116	25	500	3	○
161	67	10.0	100	0.6	真空	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	0.9	1115	27	500	3	○
162	67	10.0	350	0.6	真空	250	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	2	1110	25	500	3	○
163	67	10.0	450	0.6	真空	25	0.1	350	10h	真空	—	—	—	◎	13	952	28	500	2	○
164	67	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	400	2h	真空	—	—	—	◎	5	1001	24	500	2	○
165	67	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	400	10h	真空	—	—	—	◎	3	1048	23	500	3	○
166	67	10.0	25	0.6	Ar	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	○	0.5	1249	15	500	3	○
167	67	10.0	25	0.6	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	15	952	30	500	2	○
168	114	0.5	25	8.0	Ar	25	1.6	350	10h	Ar	—	—	—	◎	23	812	48	500	2	○
169	114	2.0	25	7.8	Ar	25	0.7	350	10h	真空	—	—	—	◎	24	838	43	500	2	○
170	114	10.0	25	8.0	Ar	25	0.6	350	10h	Ar	—	—	—	◎	21	831	45	500	2	○
171	114	0.5	25	5.1	Ar	25	1.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	15	905	37	500	2	○
172	114	2.0	25	4.9	Ar	25	0.4	325	18h	Ar	—	—	—	◎	14	925	38	500	2	○
173	114	10.0	25	4.9	Ar	25	1.2	300	24h	Ar	—	—	—	◎	16	953	39	500	2	○
174	114	5.0	25	0.6	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	◎	23	847	46	400	2	○
175	114	0.5	25	0.6	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	◎	5	1014	29	500	2	○

表 10
木 發 明 例

本發明明例

「時間」之「h」表示小時 (hour)，「m」表示分鐘 (minute)。
 「氣氛」之「Ar」表示氬氣氛，「真空」表示在 13.3Pa 之真空中進行經時 (老化)。
 ① 之「◎」及「○」分別表示滿足 (2) 式與 (3) 式。

表 11

區分	合金 No.	製造條件															①	②	特性					
		第 1 次軋製			第 1 次熱處理			第 2 次軋製			第 2 次熱處理			第 3 次軋製					第 3 次熱處理					
		冷卻速度 (°C /s)	溫度 (°C)	厚度 (mm)	溫度 (°C)	時間	氣氛	溫度 (°C)	厚度 (mm)	溫度 (°C)	時間	氣氛	溫度 (°C)	厚度 (mm)	溫度 (°C)	時間			氣氛	強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫 度 (°C)	B (R/L)	轉曲加工性 評估
本發 明 例	176	114	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	真空	25	0.1	300	1h	Ar	1076	28	500	3	○	
	177	114	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	真空	25	0.1	300	2h	Ar	1091	26	500	3	○	
	178	114	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	280	8h	Ar	952	35	500	2	○	
	179	114	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	25	—	—	—	—	962	34	500	2	○	
	180	114	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	—	—	—	—	1046	24	500	3	○	
	181	114	10.0	25	0.6	400	2h	真空	25	0.1	300	20h	Ar	25	—	—	—	—	1025	25	500	2	○	
	182	114	10.0	50	0.6	400	2h	真空	25	0.1	400	30m	Ar	25	—	—	—	—	1027	22	500	2	○	
	183	114	10.0	100	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	真空	25	—	—	—	—	7	1029	23	500	2	○
	184	114	10.0	350	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	25	—	—	—	—	1049	21	500	2	○	
	185	114	10.0	450	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	25	—	—	—	—	27	840	48	500	2	○
	186	114	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	25	0.1	400	2h	Ar	25	—	—	—	—	15	968	30	500	2	○
	187	114	10.0	25	0.6	500	10m	Ar	25	0.1	400	30m	Ar	25	—	—	—	—	12	964	34	500	2	○
	188	114	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	200	0.1	350	10h	Ar	25	—	—	—	—	2	1142	27	500	3	○
	189	114	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	200	0.1	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1005	21	450	2	○	
	190	114	10.0	25	0.6	280	72h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	25	—	—	—	21	847	49	500	2	○	
	191	127	0.5	25	7.9	400	2h	Ar	25	0.7	350	10h	真空	25	—	—	—	25	858	43	500	2	○	
	192	127	2.0	25	7.9	400	2h	Ar	25	1.3	350	10h	真空	25	—	—	—	22	849	44	500	2	○	
	193	127	10.0	25	7.8	400	2h	Ar	25	0.9	350	10h	Ar	25	—	—	—	28	855	47	500	2	○	
	194	127	0.5	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.5	350	10h	Ar	25	—	—	—	26	944	38	500	2	○	
	195	127	2.0	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.4	325	18h	Ar	25	—	—	—	12	945	33	500	2	○	
比較 例	196	127	10.0	25	4.9	400	2h	Ar	25	1.0	300	24h	Ar	25	—	—	—	5	980	29	500	2	○	
	197	127	0.2	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	—	—	—	17	945	33	350	2	○	
	198	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	—	—	—	6	1085	25	500	3	○	
	199	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	300	1h	Ar	4	1112	25	500	3	○
	200	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	25	0.15	—	—	1	1012	22	450	2	○	
	201	127	0.5	25	0.5	400	2h	Ar	200	0.2	350	10h	Ar	250	0.1	300	2h	真空	2	1125	20	500	3	○
	202	127	0.5	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	0.1	280	8h	Ar	6	1022	23	500	2	○
	203	127	2.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	25	—	—	—	5	1026	21	500	2	○	
	204	127	10.0	25	0.6	400	2h	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	25	—	—	—	8	1083	22	500	3	○	
	205	127	10.0	25	0.6	400	2h	真空	25	0.1	300	20h	Ar	25	—	—	—	5	1058	27	500	3	○	

「時間」之「h」表小時 (hour)，「m」表分鐘 (minute)。
「氣氛」之「Ar」表氮氣，「真空」表示在 13.3Pa 之真空中進行經時 (老化)。
① 之「◎」表示滿足 (3) 式。

表 12

爐分	合金 No.	製造條件																①		②		特性		彎曲加工性 B (R/t)	鑄品
		冷卻速度 (℃ /s)		第 1 次軋製		第 1 次熱處理		第 2 次軋製		第 2 次熱處理		第 3 次軋製		第 3 次熱處理		氣氮	時間	氣氮	時間	氣氮	時間				
				溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	氣氛	溫度 (℃)	厚度 (mm)	溫度 (℃)	時間	氣氛	溫度 (℃)	厚度 (mm)							溫度 (℃)	時間		
本發 明 例	206	87	10.5	25	1.0	350	24h	真空	250	0.1	620	2m	Ar	—	—	—	◎	10	1045	29	450	2	◎		
	207	87	25.1	100	2.0	300	72h	Ar	25	0.2	400	1h	Ar	2.5	0.1	570	5m	◎	15	1112	25	450	1	◎	
	208	87	15.2	25	3.2	400	5h	Ar	25	0.2	550	10m	真空	—	—	—	◎	8	1052	30	450	1	◎		
	209	87	9.8	600	2.5	370	10h	Ar	25	0.1	500	20m	Ar	—	—	—	◎	12	1022	32	450	2	◎		
	210	87	10.5	250	2.0	320	36h	Ar	400	0.2	450	30m	Ar	—	—	—	◎	18	1025	30	450	1	◎		
	211	127	10.0	50	0.6	400	2h	真空	200	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	◎	1	1130	23	500	3	◎		
	212	127	10.0	100	0.6	400	2h	真空	200	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	1	1134	22	500	3	◎		
	213	127	10.0	350	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	2	1085	25	500	3	◎		
	214	127	10.0	450	0.6	400	2h	真空	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	5	903	36	500	2	◎		
	215	127	10.0	25	0.6	550	10m	Ar	25	0.1	400	2h	Ar	—	—	—	◎	9	1004	29	500	2	◎		
比 較 例	216	127	10.0	25	0.6	500	10m	Ar	25	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	◎	6	1031	28	500	2	◎		
	217	127	10.0	25	0.6	350	72h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	○	0.2	1262	19	500	3	◎		
	218	127	10.0	25	0.6	280	72h	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	◎	18	909	35	500	2	◎		
	24	67	0.2*	25	7.9	400	2h	Ar	25	0.8	350	10h	真空	—	—	—	×	75	480	15	350	3	×		
	25	67	0.2*	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.5	350	10h	真空	—	—	—	×	35	782	22	350	3	×		
	26	114	0.2*	25	7.9	400	2h	Ar	25	1.6	350	10h	Ar	—	—	—	×	90	456	35	350	4	×		
	27	114	0.2*	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.3	350	10h	Ar	—	—	—	×	82	684	53	350	3	×		
	28	127	0.2*	25	8.0	400	2h	Ar	25	1.0	350	10h	Ar	—	—	—	×	70	483	25	350	3	×		
	29	127	0.2*	25	5.0	400	2h	Ar	25	0.7	350	10h	Ar	—	—	—	×	42	705	16	350	3	×		
	30	67	10.5	650*	1.0	400	2h	真空	620*	0.1	350	4h	Ar	—	—	—	×	55	610	31	300	5	×		
例	31	114	9.8	700*	0.8	450	30m	Ar	25	0.2	350	10h	Ar	—	—	—	×	65	625	25	300	5	×		
	32	127	13.2	25	2.0	400	2h	Ar	650*	0.1	400	30m	Ar	—	—	—	×	50	702	20	300	4	×		
	33	67	9.5	25	1.1	800*	10s*	Ar	25	0.1	350	10h	Ar	—	—	—	×	70	650	60	300	4	×		
	34	114	10.2	25	1.2	400	2h	Ar	25	0.2	790*	10s*	Ar	—	—	—	×	75	640	55	300	3	×		
	35	127	9.8	25	1.1	850*	15s*	Ar	25	0.1	800*	15s*	Ar	—	—	—	×	78	600	58	300	4	×		
	36	114	10.2	25	1.0	400	2h	Ar	25	0.1	100*	24h	Ar	—	—	—	×	15	610	20	250	4	×		

「*」表示製造條件超出所規定之範圍。
「時」之「h」表示小時，「m」表示分鐘 (minute)，「s」表示秒 (second)。
「氣」之「Ar」表示氬氣，「真」表示在 13.3 Pa 之真空中進行經時 (老化)。
「之」之「◎」與「○」分別表示滿足 (2) 式與 (3) 式，「x」表示皆不滿足 (1) 至 (3) 式所規定之任何關係。

如表 10 至 12 以及圖 6 所示，在本發明例 146 至 218 中，冷卻條件、壓延條件以及經時處理條件皆在本發明規定之範圍內，所以能夠製造析出物與夾雜物之合計個數位於本發明規定之範圍之銅合金。因此，本發明例之抗張強度與導電率皆符合上述之 (a) 式。另外，也保持高水準之耐熱溫度，且彎曲加工性也良好。

另一方面，在比較例 24 至 36 中，冷卻速度、壓延溫度、以及熱處理溫度皆超出本發明之範圍，因此，析出物粗大化，而其分佈超出本發明之規定範圍，彎曲加工性也降低。

〔實施例 3〕

將有表 13 所示之化學成分之合金在大氣中，以高頻爐熔解，並以下面兩種方法連續鑄造。由凝固起始點至 450℃ 為止之平均冷卻速度係藉由利用鑄模中之冷卻，即一次冷卻與利用出模後之水噴霧之二次冷卻所控制。另外，在各方法中，在熔解中之熔液上部適量添加木炭粉末使熔液表面部分成還原氣氛。

< 連續鑄造方法 >

(1) 在模型連續鑄造法中，係以頂注法對保持爐澆注熔液，然後，同樣地多量添加木炭以防止熔液表面之氧化，並利用直接結合於保持爐之石墨模 (graphite mold) 之間歇性拉製而製得鑄片。平均之拉製速度為 200 mm/

分鐘。

(2) 立式連續鑄造法，澆注於中間流槽 (tandish) 後同樣以木炭防止氧化，而由中間流槽到鑄模中，係利用氧化鋁製浸漬噴嘴一樣透過木炭粉末覆蓋層連續澆注熔液於熔液池中。鑄模係使用銅合金製水冷鑄模內貼有石墨者，以平均速度 150 mm / 分鐘連續拉拔。

另外，個別之冷卻速度係將出模後之表面以熱電偶 (thermocouple) 測定數處，且併用傳熱計算法計算出來。

所製得之鑄片經過表面研削之後，以表 14 所示條件施予冷軋、熱處理、冷軋與熱處理，最後製得厚 200 μ m 之薄帶。利用所製得之薄帶，以上述之相同方法調查析出物與夾雜物之合計個數、抗張強度、導電率、耐熱溫度以及彎曲加工性。該等結果附記於表 14。另外，表 14 中之「橫拉」為利用橫式連續鑄造法之例，而「豎拉」為利用豎式連續鑄法之例。

[表 13]

化學成分 (質量 %、剩餘部分 : 銅與雜質)					
鉻	鈦	鋁	錫	磷	銀
1.01	1.49	0.05	0.4	0.1	0.2

(44)

表 1 4

製造條件											晶體粒徑 (μ m)	特性						
鑄造方法	鑄片剖面 (mm×mm)	液注溫度 ($^{\circ}$ C)	冷卻速度 ($^{\circ}$ C /s)	第 1 次軋製		第 1 次熱處理		第 2 次軋製		第 2 次熱處理		抗張強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫度 ($^{\circ}$ C)	彎曲加工性			
				溫度 ($^{\circ}$ C)	厚度 (mm)	溫度 ($^{\circ}$ C)	時間	氣氛	溫度 ($^{\circ}$ C)	厚度 (mm)	溫度 ($^{\circ}$ C)				時間	氣氛		
①												(m)				B	評估	
												(μ m)				(R/t)		
	橫引	25×60	25	25	2.5	400	2h	25	0.2	350	4h	Ar	5	1180	40	500	1	○
	壓引	65×300	5	280	5	400	2h	200	0.2	350	4h	Ar	2	1250	42	500	1	○

① 之「○」與「◎」分別表示滿足（2）式與（3）式。

如表 14 所示，在任一鑄造方法中皆得到高度抗張強度與導電率，可知本發明方法可以使用於實際之鑄造機上。

〔實施例 4〕

為評估安全工具上之適用，以下面方法製作試樣，以評估磨損性（維氏硬度）以及耐火花性。

將表 15 所示之合金在大氣中以高頻爐熔解，並以德維勒（Durville）法進行金屬模鑄造。即，如圖 7（a）所示之狀態保持金屬模，一邊以木炭粉末保持還原氣氛，一邊將約 1000℃ 之熔液注入金屬模後，如圖 7（b）所示，將其傾倒並如圖 7（c）所示之狀態使其凝固以製作鑄片。金屬模之厚度為 50 mm 之鑄鐵製，而其內部開啓冷卻孔並配受成可以空氣冷卻。鑄片為容易澆注熔液而設成楔形，下剖面設成 30 × 300 mm，上剖面設成 50 × 400 mm，高度設成 700 mm。

採取製得之鑄片下端至 300 mm 之部分進行表面研磨後，施行冷軋（30 → 10 nm）→ 熱處理（375℃ × 16h）而製得 10 mm 之板。利用該等板，以上述方法調查析出物與夾雜物之合計個數、抗張強度、導電率、耐熱溫度與彎曲加工性，再以下面方法調查耐磨損性，熱傳導率以及耐火花產生性。該項結果如表 16 所示。

< 耐磨損性 >

由樣本分別採取寬 10 mm × 長 10 mm 之試樣，且鏡面

研磨垂直於熱軋面且平行於熱軋方向之剖面，並以
JIS Z 2244所規定之方法測定25℃而負載9.8 N時之維氏硬
度。

< 導熱率 >

導熱率 [$TC (W / m \cdot K)$] 係將上述之導電率 [$IACS (\%)$] 代入圖5中所記載之式「 $TC = 14.804 + 3.8172 \times IACS$ 」中所求得。

< 耐火花產生性 >

利用旋轉數12000 rpm之桌上研磨機，依照JIS G 0566
所規定之方法進行火花試驗，而以目測確認是否有火花發
生。

然後，由下剖面100 mm處之鑄模內壁面下5 mm處插
入熱電偶測溫，由依據傳熱計算而得之凝固起始溫度至
450℃為止之平均冷卻速度為10℃ / 秒。

表 15

區分	成分 (wt%)					①	品粒徑 (μ m)	抗張強度 (MPa)	導電率 (%)	耐熱溫度 ($^{\circ}$ C)	彎曲加工性		耐磨耗性 (Hv)	熱傳導度 (W/m $\cdot$ K)	有無 火花 發生
	鉻	鈦	鎢	錫	磷	銀					B (R/I)	評估			
本發 明例	219	1.5	0.8	1.00	1.00	0.01	0.01	◎	42	400	1	○	287	175	無
	220	1.0	1.5	—	0.40	—	—	○	28	450	2	○	369	122	無
	221	0.5	1.0	0.01	0.80	0.02	0.80	◎	40	450	1	○	307	167	無
	222	1.0	1.0	0.60	0.50	0.05	0.30	◎	30	450	2	○	312	129	無
比較 例	37	—	6.00	5.20	—	0.10	0.50	×	1	350	6	×	425	19	有
	38	5.00	0.05	5.5	0.10	0.10	—	×	1	350	6	×	400	20	有

①之「○」與「◎」分別表示滿足(2)式與(3)式，「×」表示不滿足(1)至(3)式所規定之任何關係

如表 15 所示，本發明例 219 至 222 中，耐磨損性良好，且導熱率也大，未觀察到火花。另方面，比較例 37 與 38 皆未符合本發明所規定之化學成分，因此，導熱率小，觀察到火花。

〔產業上利用可能性〕

依據本發明，可以提供不含鉍等對環境有害之元素之銅合金，產品變化豐富，且高溫強度及加工性優異，而且安全工具用材料所要求之性能，即導熱率、耐磨損性與耐火花產生性優異之銅合金，及其製造方法。

【圖式簡單說明】

圖 1 係將非專利文獻 1 所記載之不含鉍等之有害元素之銅合金之抗張強度與導電率之關係加以整理者。

圖 2 為鈦－鉻二次元平衡圖。

圖 3 為鋯－鉻二次元平衡圖。

圖 4 為鈦－鋯二次元平衡圖。

圖 5 為表示導電率與熱傳導度之關係之圖。

圖 6 為表示各實施例之抗張強度與導電率之關係之圖。

圖 7 為表示利用德維勒法之鑄造方法之模式圖。

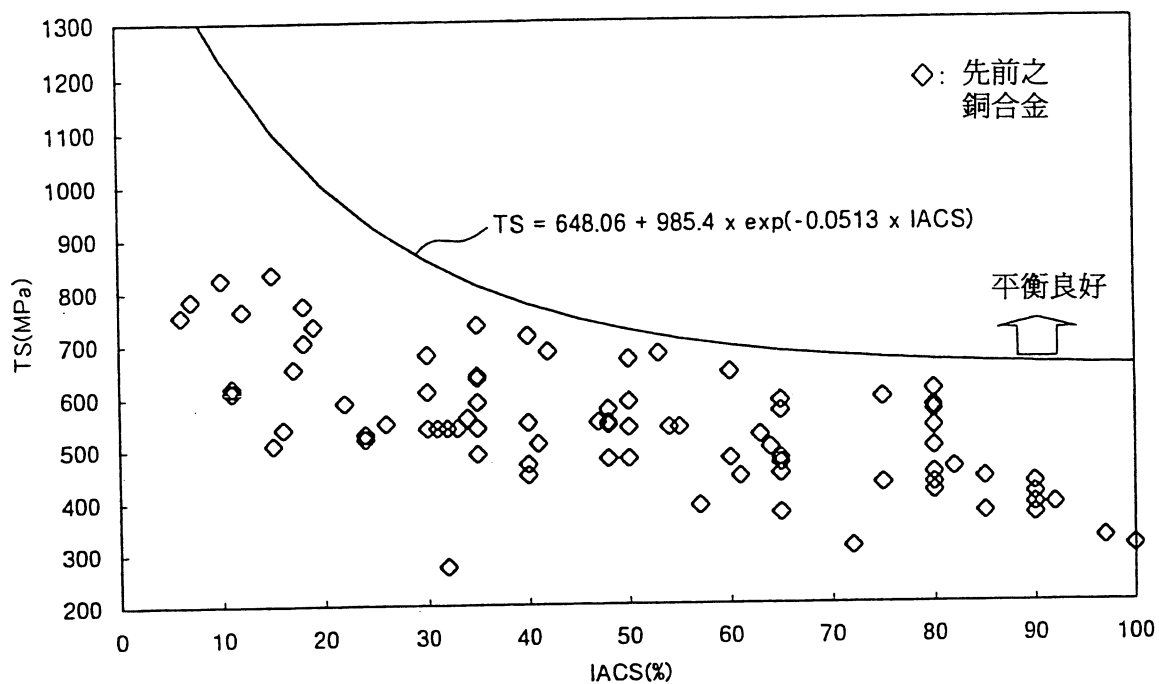
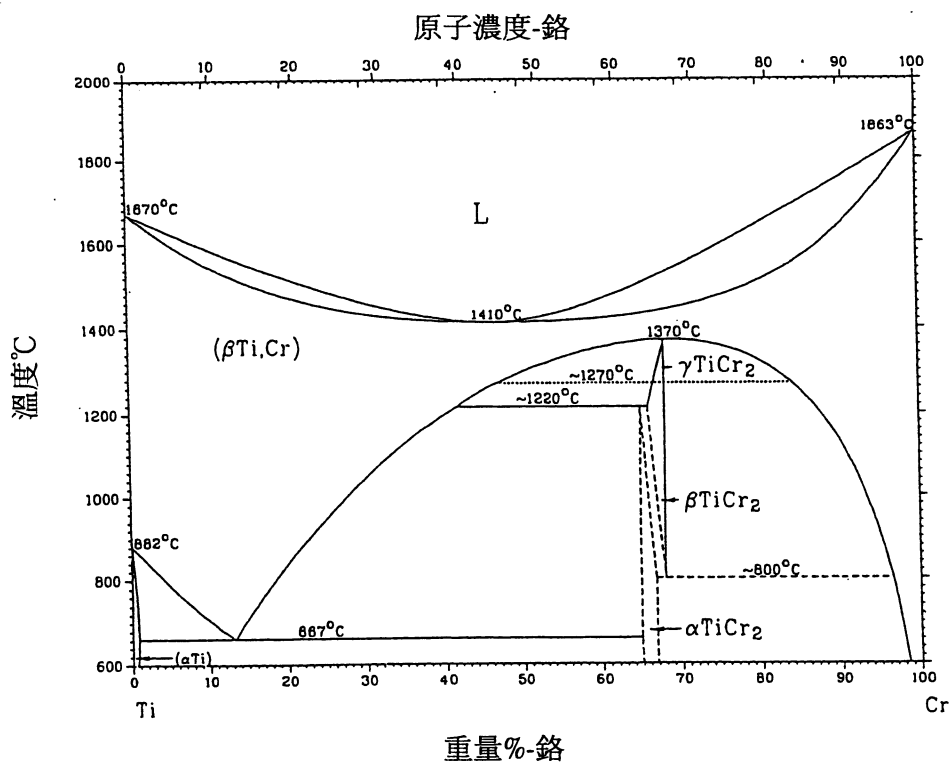


圖2



鈦-鉻狀態圖

圖3

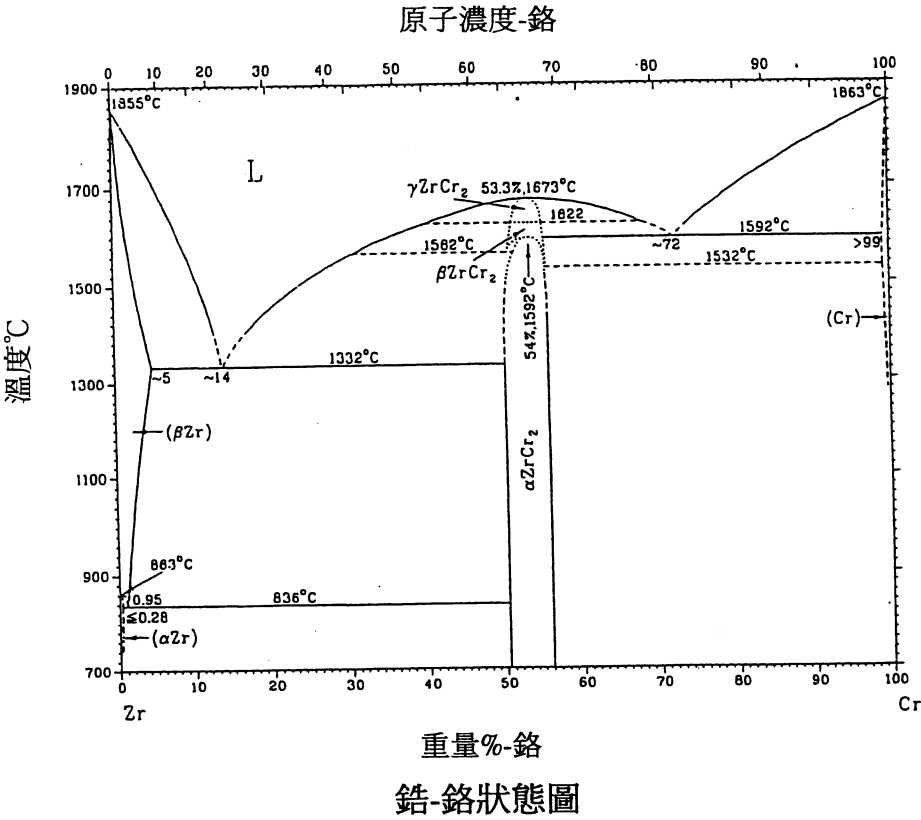


圖4

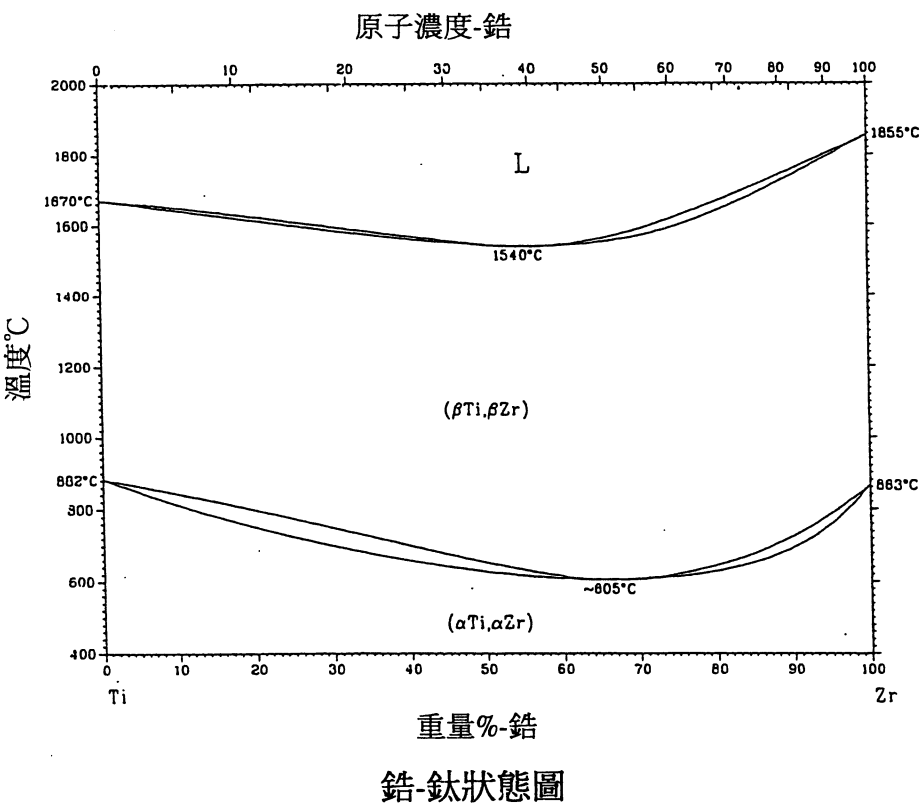
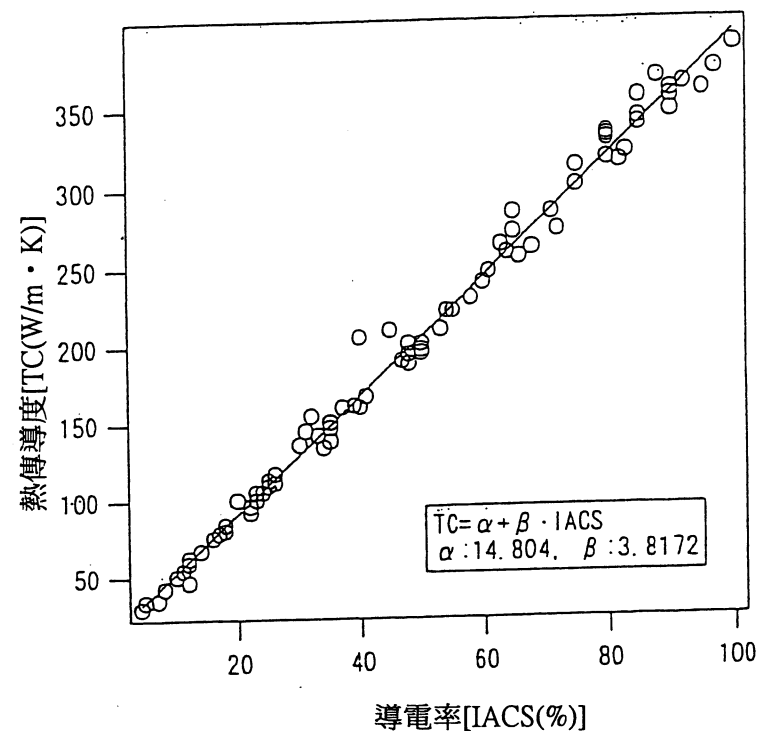


圖5



導電率與熱傳導度之關係

圖6

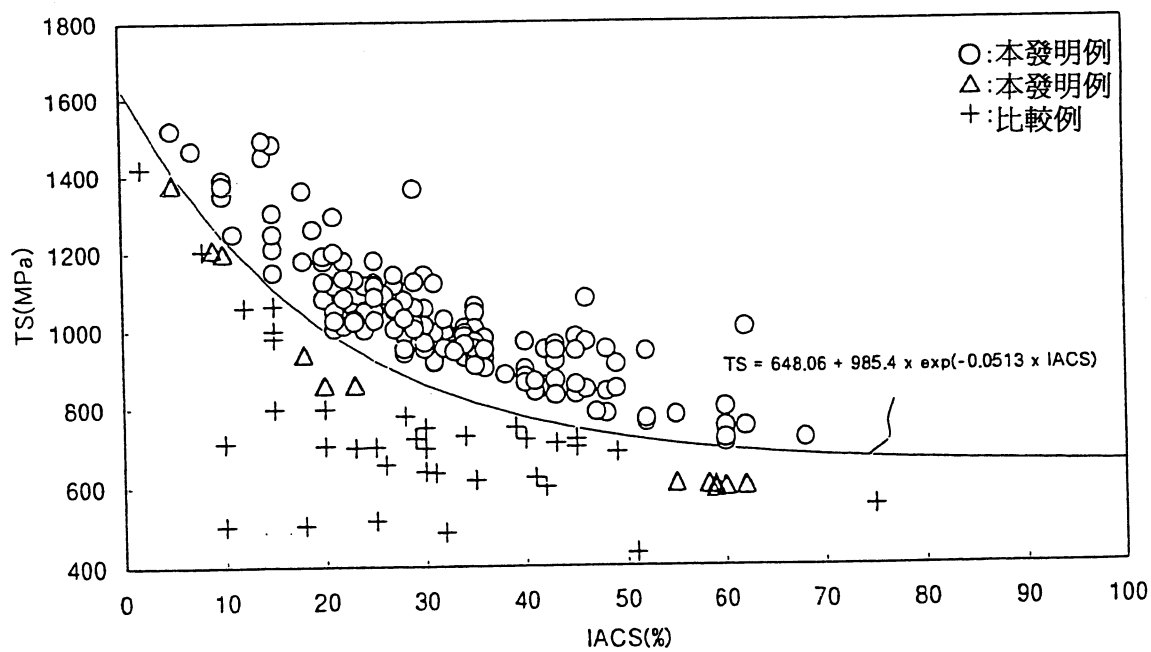
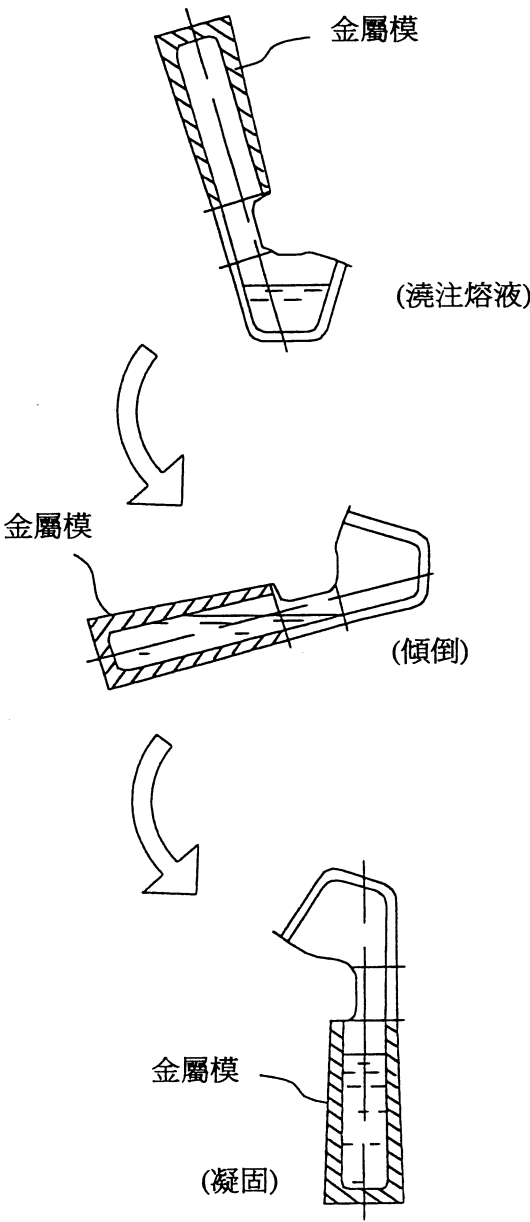


圖 7

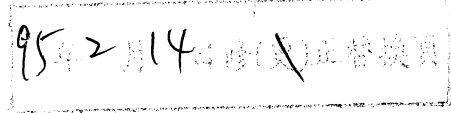


七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (6) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



五、中文發明摘要

發明名稱：銅合金及其製造方法

含有鉻、鈦及鋅之 2 種以上，剩餘部分由銅與雜質所構成，析出物與夾雜物中，粒徑超過 $1\mu\text{m}$ 以上者之粒徑 $X(\mu\text{m})$ 與析出物及夾雜物之合計個數滿足下面 (1) 式之銅合金。取代一部分的銅，以含有銀、磷、鎂等亦可。該銅合金，至少在由鑄造一完成後之鑄片溫度冷卻至 450°C 之溫度範圍中，是以高於 $0.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 之冷卻速度來冷卻而取得。冷卻後，在 600°C 以下之溫度範圍加工後，提供在 $150\sim 750^\circ\text{C}$ 之溫度範圍保持 30 秒以上之熱處理為佳。加工與熱處理以進行複數次最為理想。

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

六、英文發明摘要

發明名稱：

十、申請專利範圍

第 93128252 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 95 年 2 月 14 日 修正

1. 一種銅合金，其特徵為：

在質量 % 上，含有由鉻：0.01 至 5%，鈦：0.01 至 5% 以及鋳：0.01 至 5% 之中選出 2 種以上，剩餘部分由銅與雜質所構成；存在於合金中之析出物與夾雜物中，粒徑超過 $1\mu\text{m}$ 以上者與析出物及夾雜物之合計個數滿足下面 (1) 式：

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

其中，N 為每單位面積之析出物與夾雜物合計個數 (個 / mm^2)，X 為析出物與夾雜物之粒徑 (μm)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之銅合金，其中在質量 % 上，更含有銀：0.01 至 5%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之銅合金，其中在質量 % 上，更含有由下面所述第 1 群至第 3 群中至少從一群中選出一種以上之成分其總量為 5% 以下，

第 1 群：在質量 % 上，分別為 0.001 至 0.5% 之磷、硫、砷、鉛及硼，

第 2 群：在質量 % 上，分別為 0.01 至 5% 之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鈳、鎢及鉻，

第 3 群：在質量 % 上，分別為 0.01 至 3% 之鋅、鎳、碲、鎘及硒。

4. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量％上，更含有銀：0.01至5％，另外含有由下面第1群至第3群中至少從一群中選出一種以上之成分其總量為5％以下，

第1群：在質量％上分別為0.001至0.5％之磷、硫、砷、鉛及硼，

第2群：在質量％上分別為0.01至5％之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢及鉻，

第3群：在質量％上分別為0.01至3％之鋅、鎳、碲、鎘及硒。

5. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量％上，更含有由鎂、鋰、鈣與稀土元素之中選出一種以上合計0.001至2％。

6. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量％上，更含有銀：0.01至5％，另含有由鎂、鋰、鈣與稀土元素之中選出一種以上合計0.001至2％。

7. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量％上，更含有由下列第1群至3群之中至少一群選出一種以上之成分其總量為5％以下，另含有由鎂、鋰、鈣與稀土元素之中選出一種以上合計0.001至2％，

第1群：在質量％上，各為0.001至0.5％之磷、硫、砷、鉛及硼，

第2群：在質量％上，各為0.01至5％之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、鈳、鎢及鉻，

第3群：在質量％上，各為0.01至3％之鋅、鎳、碲、

8. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%上，更含有銀：0.01至5%，且含有下列第1群至第3群中至少一群選出一種以上之成分總量為5%以下，另含有由鎂、鋰、鈣與稀土元素之中選出一種以上合計0.001至2%，

第2群：在質量%上分別為0.01至5%之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、釩、鎢及鉻，

9. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量％上，更含有由鉍、鉈、釷、鈾、鋁、鎂、鎳、錳、鐵、銻、銻、鈹、鈳、鈱、鈹、鈳、鈱與鎳之中選出一種以上總量為0.001至0.3％。

10. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%上，更含有銀：0.01至5%，另含有由鉍、鉈、銻、鋁、銀、鎢、鎳、鐵、鎳、鈷、鈦、鈹、鈳、鉛、金、鉑與鎳之中選出一種以上總量為0.001至0.3%。

11.如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%上，更含由下列第1群至第3群中至少一群選出一種以上之成分總量5%以下，另含鉍、銨、銻、鋁、鎂、鎢、錳、鐵、鈷、鎳、鈹、釩、鈦、金、鉑與鎵之中選出一種以上總量為0.001至0.3%，

第1群：在質量%上分別為0.001至0.5%之磷、硫、砷、鉛及硼，

第2群：在質量%上分別為0.01至5%之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、釩、鎢及鉻，

第3群：在質量%上分別為0.01至3%之鋅、鎳、碲、鎘及硒。

12. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%上，更含有銀：0.01至5%，另含由下面第1群至第3群中至少一群選出一種以上之成分總量為5%以下，另含有由鉍、鉈、釷、鐳、鋇、鎳、銻、鐵、銻、銻、鈾、鈾、鈾、鎘、鉛、金、鉑與鎳之中選出一種以上總量為0.001至0.3%，

第1群：在質量%上各為0.001至0.5%之磷、硫、砷、鉛及硼，

第2群：在質量%上各為0.01至5%之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、釩、鎢及鉻，

第3群：在質量%上各為0.01至3%之鋅、鎳、碲、鎘及硒。

13. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%上，更含由鎂、鋰、鈣與稀土元素中選出一種以上合計0.001至2%，另含由鉍、鉈、釷、鐳、鋇、鎳、銻、鐵、銻、銻、鈾、鈾、鈾、鎘、鉛、金、鉑與鎳之中選出之一種以上總量為0.001至0.3%。

14. 如申請專利範圍第1項之銅合金，其中在質量%

、鉛及硼，

第2群：在質量％上各為0.01至5％之錫、錳、鐵、鈷、鋁、矽、鈮、鉭、鉬、釩、鎢及鉻，

第3群：在質量％上各為0.01至3％之鋅、鎳、碲、鎘及硒。

17. 如申請專利範圍第1至16項中之任一項所記載之銅合金，其中至少在一種合金元素之微小區域中之平均含量之最大值與平均含量之最小值的比為大於1.5。

18. 如申請專利範圍第1至16項中之任一項所記載之銅合金，其中晶體粒徑為0.01至35 μm 。

19. 如申請專利範圍第17項之銅合金，其中晶體粒徑為0.01至35 μm 。

20. 一種銅合金之製造方法，其特徵為：熔製具有記載於申請專利範圍第1項至16項中任一項之化學成分之銅合金，並將鑄造而得之鑄片，至少在由鑄造一完成後之鑄片溫度冷卻至450℃之溫度範圍中，是以高於0.5℃／秒之冷卻速度來冷卻，而在於合金中之析出物與夾雜物中粒徑超過1 μm 者之粒徑，與析出物與夾雜物之合計個數滿足下面(1)式：

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

其中，N為每單位面積之析出物與夾雜物之合計個數(個／ mm^2)，X為析出物與夾雜物之粒徑(μm)。

21. 如申請專利範圍第20項之銅合金之製造方法，其中在上述冷卻之後，在600℃以下之溫度範圍加工。

95年2月14日修(入)正替換頁

22. 如申請專利範圍第21項之銅合金之製造方法，其中在上述加工之後，提供在150至750℃之溫度範圍保持30秒以上之熱處理。

23. 如申請專利範圍第22項之銅合金之製造方法，其將中600℃以下之溫度範圍之加工與150至750℃之溫度範圍保持30秒以上之熱處理進行複數次。

24. 如申請專利範圍第22或23項所記載之銅合金之製造方法，其中在最後之熱處理之後，進行600℃以下之溫度範圍內之加工。