

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/065152 A1

(43) 国際公開日

2011年6月3日(03.06.2011)

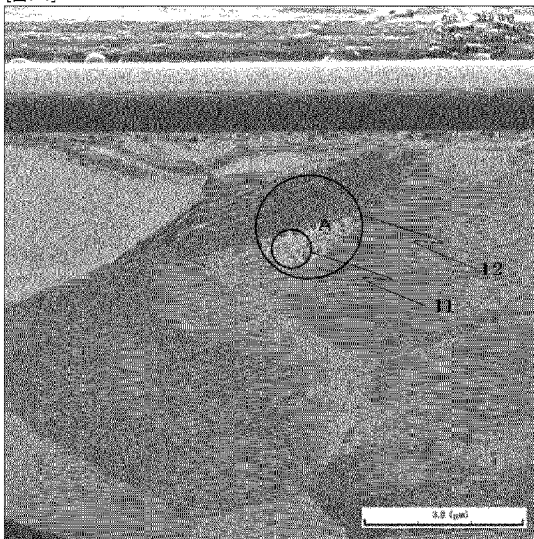
PCT

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068295
- (22) 国際出願日: 2010年10月18日(18.10.2010)
- (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 2009-268120 2009年11月25日(25.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 江良 尚彦(ERA, Naohiko) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP). 堀江 弘泰(HORIE, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(Axis Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: TITANIUM-COPPER FOR ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 電子部品用チタン銅

【図1-1】



(57) Abstract: Provided is titanium-copper that contains purposely precipitated $TiCu_3$, which is a stable phase, and that, despite this, has excellent strength and bendability. The titanium-copper is a copper alloy for electronic components which contains 2.0-4.0 mass% Ti, the remainder comprising copper and incidental impurities. When a section of the copper alloy which is parallel to the rolling direction is examined for structure with an electron microscope, grain boundary reaction phases containing precipitated Ti-Cu-based particles are observed along the crystal grain boundaries. When the diameter of the maximum circle surrounded by the contour of each of the grain boundary reaction phases is expressed by D_1 and the diameter of the minimum circle with which the grain boundary reaction phase is surrounded is expressed by D_2 , then the average of the D_2/D_1 ratios of the respective grain boundary reaction phases, $Avg(D_2/D_1)$, is 1.0-6.0 and the average of the D_1 's, $AvgD_1$, is 0.4-2.0 μm . Furthermore, the grain boundary reaction phases account for 1.5-15% of the field of view having an area of 1,000 μm^2 .

(57) 要約: 安定相である $TiCu_3$ を積極的に析出させながらも強度及び曲げ加工性に優れたチタン銅を提供する。 Ti を2.0~4.0質量%含

有し、残部銅及び不可避免の不純物からなる電子部品用銅合金であって、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、結晶粒界に沿って析出した $Ti-Cu$ 系粒子を含む粒界反応相が存在し、個々の粒界反応相についての粒界反応相に取り囲まれる最大円の直径 D_1 に対する粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 の比 (D_2/D_1) の平均値 $Avg(D_2/D_1)$ が 1.0~6.0 であり、 D_1 の平均値 $AvgD_1$ が 0.4~2.0 μm であり、更に、粒界反応相が 1000 μm^2 の観察視野当たり 1.5~15% の面積を占める電子部品用銅合金。

WO 2011/065152 A1

明 細 書

発明の名称：電子部品用チタン銅

技術分野

[0001] 本発明はコネクタ等の電子部品用部材として好適なチタン銅及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年では携帯端末などに代表される電子機器の小型化が益々進み、従ってそれに使用されるコネクタは狭ピッチ化及び低背化の傾向が著しい。小型のコネクタほどピン幅が狭く、小さく折り畳んだ加工形状となるため、使用する部材には、必要なバネ性を得るための高い強度と、過酷な曲げ加工に耐えることのできる優れた曲げ加工性が求められる。この点、チタンを含有する銅合金（以下、「チタン銅」と称する。）は、比較的強度が高く、応力緩和特性にあっては銅合金中最も優れているため、特に強度が要求される信号系端子用部材として、古くから使用されてきた。

[0003] チタン銅は時効硬化型の銅合金である。溶体化処理によって溶質原子であるTiの過飽和固溶体を形成させ、その状態から低温で比較的長時間の熱処理を施すと、スピノーダル分解によって、母相中にTi濃度の周期的変動である変調構造が発達し、強度が向上する。

[0004] 強度及び曲げ加工性に優れたチタン銅を得るには、安定相である $TiCu_3$ を如何に抑制するかがこれまで重要課題とされてきた。安定相は母相に対して整合性が悪いため、その存在比率が大きくなると、曲げ加工性や強度に悪影響を与えるからである。安定相は時効処理を比較的高温長時間で行った際や、溶体化処理が不十分であったときに多く見られるようになる。従って、チタン銅の特性改善のために、溶体化処理や時効処理などの熱処理において安定相の生成を極力抑制する努力がなされてきたのである（特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-231985号公報

特許文献2：特開2004-176163号公報

特許文献3：特開2006-283142号公報

特許文献4：特開2008-308734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来のチタン銅の高性能化のためのアプローチはTiCu₃などのTiとCuの金属間化合物粒子で構成される安定相（Ti-Cu系の安定相）の抑制を基本とするものであり、チタン銅の特性向上に一定の成果を上げてきたことは事実である。しかしながら、今後益々厳しくなっていくことが予想される要求特性に叶うチタン銅を開発するためには、これまでとは異なるアプローチにより、新たな可能性をチタン銅に求めることは有益であると考えられる。

[0007] そこで、本発明はTiCu₃などの安定相を積極的に析出させながらも強度及び曲げ加工性に優れたチタン銅を提供することを課題の一つとする。また、本発明はそのようなチタン銅の製造方法を提供することを別の課題の一つとする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討したところ、Ti-Cu系の安定相が粒界で未固溶粒子としてCu母相中に散在している状態では確かに強度や曲げ加工性に悪影響を与えるものの、Ti-Cu系の安定相が局所的に成長して周辺の粒子同士が集合し、所定の大きさ及び形状を有する析出物粒子の集団として存在するようになると逆に悪影響が軽減若しくは無害化することが分かった。本発明では結晶粒界に沿って現出するこのような析出物粒子の集団で構成される母相とは異なる相を「粒界反応相」と呼ぶことにする。図1は粒界反応相を捉えた電子顕微鏡写真である。図中、粒界に沿って成

長した母相とは異なるまだら模様の相が粒界反応相である。

- [0009] 上記知見を基礎として完成した本発明は一側面において、Tiを2.0～4.0質量%含有し、残部銅及び不可避免の不純物からなる電子部品用銅合金であって、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、結晶粒界に沿って析出したTi-Cu系粒子を含む粒界反応相が存在し、個々の粒界反応相についての粒界反応相に取り囲まれる最大円の直径 D_1 に対する粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 の比(D_2/D_1)の平均値 $Avg(D_2/D_1)$ が1.0～6.0であり、 D_1 の平均値 $Avg D_1$ が0.4～2.0 μm であり、更に、粒界反応相が1000 μm^2 の観察視野当たり1.5～15%の面積を占める電子部品用銅合金である。
- [0010] 本発明に係る銅合金の一実施形態では、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、 D_2 の平均値 $Avg D_2$ が1.0～5.0 μm である。
- [0011] 本発明に係る銅合金の別の実施形態では、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、平均結晶粒径が円相当径で表して5 μm 以上30 μm 以下であり、粒界反応相を取り囲む各結晶粒について該結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円の直径 D_3 の平均値 $Avg D_3$ が、 $Avg D_2 < Avg D_3$ である。
- [0012] 本発明に係る銅合金の更に別の実施形態では、第3元素群としてMn、Fe、Mg、Co、Ni、Cr、V、Nb、Mo、Zr、Si、B及びPよりなる群から選択される1種又は2種以上を合計で0～0.5質量%含有する。
- [0013] 本発明は別の側面において、上記銅合金からなる伸銅品である。
- [0014] 本発明は更に別の側面において、上記銅合金を備えた電子部品である。
- [0015] 本発明は更に別の側面において、上記銅合金を備えたコネクタである。
- [0016] 本発明は更に別の側面において、Tiを2.0～4.0質量%含有し、随意的な第3元素群としてMn、Fe、Mg、Co、Ni、Cr、V、Nb、Mo、Zr、Si、B及びPよりなる群から選択される1種又は2種以上

を合計で0.5質量%含有し、残部銅及び不可避免の不純物からなる銅合金素材に対して、730～880℃でTiの固溶限が添加量と同じになる温度以上に加熱する溶体化処理を行い、

溶体化処理に続いて、材料温度400～500℃で0.1～20時間加熱する時効処理を行い、

時効処理に続いて、圧下率0～40%の冷間圧延を行うことを含む、電子部品用銅合金の製造方法である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、安定相であるTiCu₃を多量に析出させながら強度及び曲げ加工性に優れたチタン銅が得られる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1-1]粒界反応相Aを電子顕微鏡で観察した例である。

[図1-2]図1-1の倍率を小さくした図である。

発明を実施するための形態

[0019] <Ti含有量>

Tiが2.0質量%未満ではチタン銅本来の変調構造の形成による強化機構を十分に得ることができないことから十分な強度が得られず、逆に4.0質量%を超えると粗大なTiCu₃が析出し易くなり、強度及び曲げ加工性が劣化する傾向にある。従って、本発明に係る銅合金中のTiの含有量は2.0～4.0質量%であり、好ましくは2.7～3.5質量%である。このようにTiの含有量を適正化することで、電子部品用に適した強度及び曲げ加工性を共に実現することができる。

[0020] <第3元素>

所定の第3元素をチタン銅に添加すると、Tiが十分に固溶する高い温度で溶体化処理をしても結晶粒が容易に微細化し、強度を向上させる効果がある。また、所定の第3元素は変調構造の形成を促進する。更に、Ti-Cu系の安定相の急激な粗大化を抑制する効果もある。そのため、チタン銅本来の時効硬化能が得られるようになる。

[0021] これらの元素は、合計で0.05質量%以上含有するとその効果が現れだすが、合計で0.5質量%を超えると強度と曲げ加工性のバランスが劣化する傾向にある。従って、第3元素群としてMn、Fe、Mg、Co、Ni、Cr、V、Nb、Mo、Zr、Si、B及びPよりなる群から選択される1種又は2種以上を合計で0~0.5質量%含有することができ、合計で0.05~0.5質量%含有するのが好ましい。

[0022] <粒界反応相>

粒界反応相は、時効処理時に粒界反応型の粒子として結晶粒界に沿って析出したTi-Cu系の安定相同士が集合してできた、母相とは異なる相である。粒界反応相を電子顕微鏡で観察すると、まだら模様に見える。粒界反応相を所定の大きさ及び形状に制御することによって、Ti-Cu系の安定相による悪影響が軽減若しくは無害化される。

[0023] 粒界反応相は結晶粒界に沿って粒内に向かって成長することから、結晶粒径が大きくなれば粒界反応相は結晶粒界に沿って長くなる傾向にある。また、最終の冷間圧延の圧下率が大きくなるにつれて結晶粒は圧延方向に延伸するが、これに伴って粒界反応相も圧延方向に長くなる傾向にある。粒界反応相が特定の方向に長く延びてしまうと曲げ加工への悪影響が軽減されないため、粒界反応相はすべての方向に均一に成長することが望まれる。

[0024] そこで、本発明に係るチタン銅では、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、個々の粒界反応相についての粒界反応相に取り囲まれる最大円の直径 D_1 に対する粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 の比（ D_2/D_1 ）（以下、「粒界反応相アスペクト比」という。）の平均値 A_{vg} （ D_2/D_1 ）が1.0~6.0であり、好ましくは2.0~5.0である。例えば、図1-1に示す粒界反応相Aについて、円11が粒界反応相に取り囲まれる最大円であり、円12が粒界反応相を取り囲む最小円である。なお、複数の粒界反応相が互いに接触する場合があるが、これらは相が異なるので反射電子像の母相の濃淡、EPMAの元素マッピングやEBSPによる方位マッピングなどにより区別可能であり、別々の粒界反応相として取り扱う。

[0025] また、粒界反応相アスペクト比を制御したとしても、粒界反応相が過剰に大きくなるとやはり曲げ加工性への悪影響を軽減することはできない。また、変調構造の発達に寄与すべき固溶 Ti 成分が粒界反応相中に取り込まれてしまい、十分な強度が確保できなくなる。一方、粒界反応相の発達が不充分であっても安定相による悪影響が軽減されず、固溶 Ti 成分が多すぎて必要な導電率も確保できない。そこで、本発明に係るチタン銅では、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、 D_1 の平均値 $Avg D_1$ は $0.4 \sim 2.0 \mu m$ であり、好ましくは $0.4 \sim 1.5 \mu m$ であり、より好ましくは $0.4 \sim 1.0 \mu m$ である。また、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、 D_2 の平均値 $Avg D_2$ は一実施形態において、 $1.0 \sim 5.0 \mu m$ であり、好ましくは $2.0 \sim 5.0 \mu m$ であり、より好ましくは $2.0 \sim 3.0 \mu m$ である。

[0026] 個々の粒界反応相が所定の大きさであっても、金属組織中に占める割合が適切でなければ効果が現れない。一方、粒界反応相が過剰になると変調構造の発達に寄与すべき固溶 Ti 成分が粒界反応相中に取り込まれる結果となる。従って、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、粒界反応相が $1000 \mu m^2$ の観察視野当たり $1.5 \sim 15\%$ の面積を占め、好ましくは $1.6 \sim 10\%$ の面積を占め、より好ましくは $1.7 \sim 3.2\%$ の面積を占める。

[0027] <結晶粒径>

チタン銅の強度を向上させるためには結晶粒が小さいほどよいが、粒界反応相の面積率が必要以上に上昇しやすくなる不都合が生じる。そこで、好ましい平均結晶粒径は $30 \mu m$ 以下、より好ましくは $20 \mu m$ 以下である。下限は粒界反応相の面積率が必要以上に上昇しないように $1 \mu m$ 以上とするのが好ましく、より好ましくは $5 \mu m$ 以上である。本発明において、平均結晶粒径は電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察における円相当径で表す。

[0028] 一般に、結晶粒は最終の冷間圧延における圧下率に応じて圧延方向に延伸

した楕円形状を呈するが、圧下率が高くなって結晶粒が極端に扁平すると歪が大きくなるので曲げ割れの原因となりやすい。よってできるだけ真円に近いことが望ましい。そこで、本発明に係るチタン銅の一実施形態では、粒界反応相を取り囲む各結晶粒について該結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円の直径 D_3 の平均値 $Avg D_3$ を定義し、この値が粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 の平均値 $Avg D_2$ よりも大きい場合、すなわち $Avg D_2 < Avg D_3$ である。この場合には曲げ加工性を損なわない。例えば、図1-2に示す粒界反応相Aについて、円13がこの粒界反応相を取り囲む結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円である。

[0029] <用途>

本発明に係る銅合金は種々の伸銅品、例えば板、条、管、棒及び線として提供されることができる。本発明に係るチタン銅は、限定的ではないが、スイッチ、コネクタ、ジャック、端子、リレー等の電子部品の材料として好適に使用することができる。

[0030] <製法>

本発明に係るチタン銅は、特に最終の溶体化処理及びそれ以降の工程で適切な熱処理及び冷間圧延を実施することにより製造可能である。以下に、好適な製造例を工程毎に順次説明する。

[0031] 1) インゴット製造

溶解及び鑄造によるインゴットの製造は、基本的に真空中又は不活性ガス雰囲気中で行う。溶解において添加元素の溶け残りがあると、強度の向上に対して有効に作用しない。よって、溶け残りをなくすため、FeやCr等の高融点の第3元素は、添加してから十分に攪拌したうえで、一定時間保持する必要がある。一方、TiはCu中に比較的溶け易いので第3元素の溶解後に添加すればよい。従って、Cuに、Mn、Fe、Mg、Co、Ni、Cr、V、Nb、Mo、Zr、Si、B及びPよりなる群から選択される1種又は2種以上を合計で0~0.50質量%含有するように添加し、次いでTiを2.0~4.0質量%含有するように添加してインゴットを製造すること

が望ましい。

[0032] 2) 均質化焼鈍及び熱間圧延

インゴット製造時に生じた凝固偏析や晶出物は粗大なので均質化焼鈍でできるだけ母相に固溶させて小さくし、可能な限り無くすることが望ましい。これは曲げ割れの防止に効果があるからである。

具体的には、インゴット製造工程後には、 $900\sim 970^{\circ}\text{C}$ に加熱して3～24時間均質化焼鈍を行った後に、熱間圧延を実施するのが好ましい。液体金属脆性を防止するために、熱延前及び熱延中は 960°C 以下とし、且つ、元厚から全体の圧下率が90%までのパスは 900°C 以上とするのが好ましい。そして、パス毎に適度な再結晶を起こしてTiの偏析を効果的に低減するために、パスごとの圧下量を10～20mmで実施するとよい。

[0033] 3) 第一溶体化処理

その後、冷延と焼鈍を適宜繰り返してから溶体化処理を行うのが好ましい。ここで予め溶体化を行っておく理由は、最終の溶体化処理での負担を軽減させるためである。すなわち、最終の溶体化処理では、第二相粒子を固溶させるための熱処理ではなく、既に溶体化されてあるのだから、その状態を維持しつつ再結晶のみ起こさせればよいので、軽めの熱処理で済む。具体的には、第一溶体化処理は加熱温度を $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ とし、2～10分間行えばよい。そのときの昇温速度及び冷却速度においても極力速くし、ここでは第二相粒子が析出しないようにするのが好ましい。なお、第一溶体化処理は行わなくても良い。

[0034] 4) 中間圧延

最終の溶体化処理前の中間圧延における圧下率を高くするほど、最終の溶体化処理における再結晶粒が均一かつ微細に生成するので、中間圧延の圧下率は高めに設定する。好ましくは70～99%ある。圧下率は $\{((\text{圧延前の厚み}-\text{圧延後の厚み})/\text{圧延前の厚み})\times 100\%\}$ で定義される。

[0035] 5) 最終の溶体化処理

最終の溶体化処理では、析出物を完全に固溶させることが望ましいが、完

全に無くすまで高温に加熱すると、結晶粒が粗大化しやすいので、加熱温度は第二相粒子組成の固溶限付近の温度とする（Tiの添加量が2.0～4.0質量%の範囲でTiの固溶限が添加量と等しくなる温度は730～840℃程度であり、例えばTiの添加量が3.2質量%では800℃程度）。そしてこの温度まで急速に加熱し、冷却速度も速くすれば粗大な第二相粒子の発生が抑制される。従って、典型的には、730～880℃のTiの固溶限が添加量と同じになる温度以上に加熱し、より典型的には730～880℃のTiの固溶限が添加量と同じになる温度に比べて0～20℃高い温度、好ましくは0～10℃高い温度に加熱する。

[0036] また、最終の溶体化処理での加熱時間は短いほうが結晶粒は微細化する。加熱時間は例えば30～90秒とすることができ、典型的には30～60秒とすることができる。この時点では第二相粒子はできるだけ生成させないようにしておくのが好ましい。冷却速度は高い方が好ましく、操業安定性の観点からは水冷を使用するのが有利である。

[0037] 6) 時効処理

最終の溶体化処理に引き続いて、時効処理を行う。従来は最終の溶体化処理の後には冷間圧延を行うことが通例であったが、本発明に係るチタン銅を得る上では最終の溶体化処理の後、冷間圧延を行わずに直ちに時効処理を行うことが好ましい。従来は伸びを維持して高強度を得るために高加工度の冷間圧延を行っていたが、曲げ加工性が劣化していた。曲げ加工性を維持するために加工度を低くすると、歪の分布が不均一になるばかりでなく、強度上昇も小さい。これは時効処理の前に低加工度の冷間圧延を行うと、加工歪が不均一に分布しやすく、変調構造の形成が不均一となって、曲げ歪に対する抵抗が弱くなるだけでなく、粒界反応相が発達しにくいからである。時効処理は粒界反応で析出したTi-Cu系の安定相が集合して粒界反応相が適切な大きさに成長するように、慣例の時効条件よりもやや高温で行うとよい。低温時効すると粒界反応相が粒界に沿って成長し（ D_2 が大きくなり）、粒内に向かって薄く（ D_1 は小さい）成長するので $Avg(D_2/D_1)$ が大きくなりやす

い。具体的には、材料温度 400～500℃で 0.1～20 時間加熱することが好ましく、材料温度 400～480℃で 1～16 時間加熱することがより好ましい。

[0038] 7) 最終の冷間圧延

上記時効処理後、最終の冷間圧延を行う。最終の冷間加工によってチタン銅の強度を高めることができる。この冷間圧延は実施しなくてもよいが、高い強度を得ることを目的とする場合は圧下率を 5%以上、好ましくは 10%以上、より好ましくは 15%以上とする。但し、圧下率が高すぎると粒界反応相アスペクト比が大きくなり過ぎることから、圧下率を 40%以下、好ましくは 30%以下、より好ましくは 25%以下とする。

[0039] 8) 歪取焼鈍

電子部品の構造に応じて、異なる形状加工が要求される。一般に曲げ加工やノッチ加工などの塑性変形を施された部位は加工硬化し、素材の強度はより上昇する。このような曲げ加工部で接圧を担保する構造では塑性変形しにくいので、高いばね限界値は不要である。そのため、このような用途では歪取焼鈍は行わなくても良い。

一方、プレス打ち抜き後の形状加工時に塑性変形を受けない部位で接圧を担保する構造（例：端子の接点部から曲げ加工部までの直線部分（アーム）の距離が長い構造、またはフォーク型端子のようにノッチ加工や曲げ加工が施されない構造であって、曲げ応力がアームにかかるような構造）では、曲げたわみに対する抵抗が必要となるので高いばね限界値が重要となる。

従って、特にばね限界値が重要となる用途では最終の冷間圧延の後、歪取焼鈍を行う。特に最終の冷間圧延の圧下率が 3%以上の場合には、ばね限界値が重要となる用途では歪取焼鈍を行うことが好ましい。また、最終の冷間圧延の圧下率が 10%以上の場合には、ばね限界値が重要となる用途では歪取焼鈍を行うことが特に好ましい。冷間圧延で導入された転位は不均一に分布しているが、歪取焼鈍を行うことで転位が再配列し、これにより更に強度上昇を図ることもできる。ただし、過度の歪取焼鈍を行うと転位が消滅して

強度が低下するため好ましくない。

歪取焼鈍の条件は慣用の条件でよいが、具体的には、材料温度200℃以上400℃未満で0.001～20時間加熱の条件で行うのが好ましく、低温であれば長時間（例えば材料温度200～300℃で12～20時間加熱）、高温であれば短時間（例えば材料温度300～400℃で0.001～12時間加熱）の条件で行うのがより好ましい。

[0040] なお、当業者であれば、上記各工程の合間に適宜、表面の酸化スケール除去のための研削、研磨、ショットブラスト酸洗等の工程を行なうことができることは理解できるだろう。

実施例

[0041] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0042] 本発明例の銅合金を製造するに際しては、活性金属であるTiが第2成分として添加されるから、溶製には真空溶解炉を用いた。また、本発明で規定した元素以外の不純物元素の混入による予想外の副作用が生じることを未然に防ぐため、原料は比較的純度の高いものを厳選して使用した。

[0043] 表1に記載の濃度のTiを添加し、残部銅及び不可避免の不純物の組成を有するインゴットに対して950℃で3時間加熱する均質化焼鈍の後、900～950℃で熱間圧延を行い、板厚10mmの熱延板を得た。面削による脱スケール後、冷間圧延して素条の板厚（2.0mm）とし、素条での第1次溶体化処理を行った。第1次溶体化処理の条件は850℃で10分間加熱とした。試験片によっては第1次溶体化処理を行わなかった。次いで、中間の冷間圧延では最終板厚が0.10mmとなるように中間の板厚を調整して冷間圧延した後、急速加熱が可能な焼鈍炉に挿入して最終の溶体化処理を行い、その後、水冷した。このときの加熱条件は材料温度がTiの固溶限が添加量と同じになる温度（Ti濃度3.2質量%で約800℃、Ti濃度2.0質量%で約730℃、Ti濃度4.0質量%で約840℃）を基準として表

1に記載の加熱条件で各々1分間保持とした。(表1参照)。次いで、試験片によっては溶体化処理後の冷間圧延を表1に記載の条件で行った後に、Ar雰囲気中で表1に記載の条件で時効処理を行った。酸洗による脱スケール後、表1に記載の条件で最終冷間圧延し、最後に表1に記載の各加熱条件で焼鈍を行って発明例及び比較例の試験片とした。

[0044] [表1-1]

	組成	製造条件					
	Ti濃度 (wt%)	溶体化処理 (第1回)	溶体化処理 (最終)	溶体化後 圧延 圧下率	時効処理	最終圧延 圧下率	焼鈍
従来例1	3.2	850°C 600s	820°C 60s	24%	400°C 3h	0%	-
従来例2	3.2	850°C 600s	820°C 60s	29%	400°C 3h	0%	-
従来例3	3.2	850°C 600s	820°C 60s	47%	400°C 3h	0%	-
従来例4	3.2	850°C 600s	820°C 60s	24%	380°C 3h	0%	-

[0045]

[表1-2]

	組成		製造条件				
	Ti濃度 (wt%)	副成分 (wt%)	溶体化処理 (1回目)	溶体化処理 (最終)	時効処理	最終圧延 圧下率	焼鈍
実施例A	3.2	-	なし	820°C 60s	450°C 5h	0%	なし
実施例B	3.2	-	なし	820°C 60s	450°C 5h	5%	なし
実施例C	3.2	-	なし	820°C 60s	450°C 5h	20%	なし
実施例D	3.2	-	なし	820°C 60s	450°C 5h	40%	なし
実施例E	3.2	-	なし	840°C 60s	450°C 5h	0%	なし
実施例F	3.2	-	なし	840°C 60s	450°C 5h	5%	なし
実施例G	3.2	-	なし	840°C 60s	450°C 5h	20%	なし
実施例H	3.2	-	なし	840°C 60s	450°C 5h	40%	なし
実施例I	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	0%	なし
実施例J	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	5%	なし
実施例K	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	20%	なし
実施例L	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	40%	なし
実施例1	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	0%	300°C 0.008h
実施例2	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	5%	300°C 0.008h
実施例3	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	10%	300°C 0.008h
実施例4	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	20%	300°C 0.008h
実施例5	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	30%	300°C 0.008h
実施例M	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	40%	300°C 0.008h
実施例N	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	0%	300°C 12h
実施例O	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	5%	300°C 12h
実施例P	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	20%	300°C 12h
実施例Q	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	450°C 5h	40%	300°C 12h
実施例R	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	400°C 1h	20%	300°C 0.008h
実施例S	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	400°C 1h	40%	300°C 0.008h
実施例6	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	400°C 16h	20%	300°C 0.008h
実施例7	3.2	-	850°C 600s	820°C 60s	400°C 16h	30%	300°C 0.008h
実施例8	3.2	-	850°C 600s	800°C 60s	480°C 1h	10%	300°C 0.008h

[0046]

[表1-3]

	組成		製造条件				
	Ti濃度 (wt%)	副成分 (wt%)	溶体化処理 (1回目)	溶体化処理 (最終)	時効処理	最終圧延 圧下率	焼鈍
実施例9	3.2	-	850℃ 600s	800℃ 60s	480℃ 1h	20%	300℃ 0.008h
実施例T	3.2	-	850℃ 600s	800℃ 60s	480℃ 16h	20%	300℃ 0.008h
実施例10	3.2	-	850℃ 600s	800℃ 60s	480℃ 1h	30%	300℃ 0.008h
実施例U	3.2	-	850℃ 600s	800℃ 60s	480℃ 1h	40%	300℃ 0.008h
実施例V	3.2	-	850℃ 600s	800℃ 60s	480℃ 16h	40%	300℃ 0.008h
実施例W	3.2	-	850℃ 600s	840℃ 60s	450℃ 5h	5%	300℃ 0.008h
実施例X	3.2	-	850℃ 600s	840℃ 60s	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
実施例Y	3.2	-	850℃ 600s	840℃ 60s	450℃ 5h	40%	300℃ 0.008h
実施例11	3.2	-	850℃ 600s	840℃ 60s	450℃ 5h	30%	300℃ 0.008h
実施例12	3.2	-	850℃ 600s	860℃ 60s	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
実施例13	2.2	-	850℃ 600s	780℃ 60s	480℃ 1h	20%	300℃ 0.008h
実施例14	4.0	-	850℃ 600s	840℃ 60s	400℃ 16h	10%	300℃ 0.008h
実施例Z	4.0	-	850℃ 600s	840℃ 60s	400℃ 16h	30%	300℃ 0.008h
実施例A'	4.0	-	850℃ 600s	880℃ 60s	400℃ 16h	30%	300℃ 0.008h
実施例15	3.2	0.2Fe	850℃ 600s	820℃ 60s	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
実施例16	3.2	0.05Zr, 0.1Cr	850℃ 600s	820℃ 60s	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
実施例17	3.2	0.1Co, 0.05Si	850℃ 600s	820℃ 60s	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h

[0047]

[表1-4]

	組成	製造条件				
	Ti濃度 (wt.%)	溶体化処理	溶体化後 圧延 圧下率	時効処理	最終圧延 圧下率	焼鈍
比較例1	3.2	900℃ 70s	なし	550℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
比較例2	3.2	820℃ 60s	なし	450℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例3	3.2	900℃ 70s	なし	450℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例4	3.2	760℃ 60s	なし	450℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例5	3.2	820℃ 60s	なし	550℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例6	3.2	900℃ 70s	なし	550℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例7	3.2	760℃ 60s	なし	550℃ 5h	50%	300℃ 0.008h
比較例8	3.2	900℃ 70s	なし	450℃ 6h	30%	なし
比較例9	3.2	840℃ 60s	なし	380℃ 5h	30%	300℃ 0.008h
比較例10	3.2	840℃ 60s	なし	550℃ 5h	30%	なし
比較例11	3.2	760℃ 60s	なし	380℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
比較例12	3.2	760℃ 60s	なし	450℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
比較例13	3.2	760℃ 60s	なし	550℃ 5h	20%	300℃ 0.008h
比較例A	3.2	900℃ 70s	なし	450℃ 6h	5%	なし
比較例B	3.2	840℃ 60s	なし	550℃ 5h	5%	なし

[0048] 得られた各試験片について、以下の条件で特性評価を行った。結果を表2に示す。

<強度>

引張方向が圧延方向と平行になるように、プレス機を用いてJIS 13B号試験片を作製した。JIS-Z2241に従ってこの試験片の引張試験を行ない、圧延平行方向の0.2%耐力（YS）を測定した。

<曲げ加工性>

JIS H 3130に従って、Badway（曲げ軸が圧延方向と同一方向）のW曲げ試験を行って割れの発生しない最小半径（MBR）の板厚（

t) に対する比である MBR/t 値を測定した。

<平均結晶粒径>

平均結晶粒径の測定は、圧延方向に平行な断面を F I B にて切断することで、断面を露出した後、断面を S I M 観察し、単位面積当たりの結晶粒の数をカウントして、結晶粒の平均の円相当径を求めた。具体的には、 $100\mu m \times 100\mu m$ の枠を作成し、この枠の中に存在する結晶粒の数をカウントした。なお、枠を横切っている結晶粒については、すべて $1/2$ 個としてカウントした。枠の面積 $10000\mu m^2$ をその合計で除したものが結晶粒 1 個当たりの面積の平均値である。その面積を持つ真円の直径が円相当径であるので、これを平均結晶粒径とした。

<粒界反応相>

圧延方向に平行な断面を F I B にて切断することで、断面を露出した後、断面を S I M 観察し、観察視野 $100\mu m \times 100\mu m$ を撮影した。粒界反応相のまだら模様を構成する黒色部分が、 $TiCu_3$ であることを付属の E D S (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) により確認した。

個々の粒界反応相について、粒界反応相に取り囲まれる最大円の直径 D_1 と粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 をそれぞれ写真上で測定し、個々の粒界反応相について D_2/D_1 を求めた。観察視野中に含まれ、 D_1 及び D_2 を測定可能なすべての粒界反応相に対して D_2/D_1 を求め、その平均値を $Avg(D_2/D_1)$ とした。また、測定した D_1 及び D_2 の平均値をそれぞれ $Avg D_1$ 及び $Avg D_2$ とした。

また、粒界反応相を取り囲む各結晶粒について該結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円の直径 D_3 をそれぞれ写真上で測定し、観察視野中で測定可能なすべての D_3 の平均値を $Avg D_3$ とした。

また、上記写真上の任意の $1000\mu m^2$ の観察視野中で粒界反応相が占める面積を画像解析装置により求め、5箇所 の平均値を算出し、これを粒界反応相の $1000\mu m^2$ の観察視野当たりの面積とした。

＜ばね限界値（K b）＞

ばね限界値（K b）は、J I S H 3 1 3 0（合金番号C 1 9 9 0）に準拠して、繰返し式たわみ試験を実施し、永久歪が残留する曲げモーメントから表面最大応力を測定した。

[0049] [表2-1]

	構造						特性		
	Avg.(D2/D1)	Avg.D1 (μm)	粒界反応相 面積/1000 μm^2 (%)	Avg.D2 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Avg.D3 (μm)	強度 (MPa)	曲げ	kb (MPa)
従来例1	4.3	0.3	2.2	1.3	15	11	845	1	634
従来例2	9.0	0.2	2.4	1.8	15	8.3	856	2	642
従来例3	58.8	0.2	4.1	11.8	15	6.0	878	3	659
従来例4	6.0	0.1	0.8	0.5	15	11	805	1	604

[0050]

[表2-2]

	構造						特性		
	Avg (D2/D1)	Avg D1 (μm)	粒界反応相 面積/1000 μm^2 (%)	Avg D2 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	Avg D3 (μm)	強度 (MPa)	曲げ	kb (MPa)
実施例A	1.4	1.3	2.6	1.9	13	12	816	0	561
実施例B	2.1	0.9	2.8	1.9	13	10	855	0.2	492
実施例C	2.7	0.8	2.6	2.1	13	7	1023	1.4	256
実施例D	2.8	0.8	2.6	2.1	13	5	1028	1.8	154
実施例E	1.4	1.3	1.7	1.9	21	19	821	0	564
実施例F	2.1	0.9	1.7	1.9	21	16	857	0.2	493
実施例G	2.7	0.8	1.7	2.1	21	11	1028	1.6	257
実施例H	2.8	0.8	1.7	2.1	21	9	1038	1.9	156
実施例I	1.4	1.3	2.1	1.9	16	14	825	0	567
実施例J	2.1	0.9	2.3	1.9	16	12	854	0.0	491
実施例K	2.7	0.8	2.1	2.1	16	9	1032	1.2	258
実施例L	2.8	0.8	2.1	2.1	16	7	1042	1.7	156
実施例1	1.4	1.3	2.1	1.9	16	14	835	0	574
実施例2	2.1	0.9	2.3	1.9	16	12	863	0.0	594
実施例3	2.5	0.8	2.1	2.0	16	10	947	0.5	651
実施例4	2.7	0.8	2.1	2.1	16	9	1040	1.2	715
実施例5	2.8	0.8	2.1	2.1	16	7	1049	1.7	721
実施例M	2.8	0.8	2.1	2.1	16	7	1056	2.1	726
実施例N	1.4	1.3	2.1	1.9	16	14	840	0	630
実施例O	2.1	0.9	2.3	1.9	16	12	867	0.0	651
実施例P	2.7	0.8	2.1	2.1	16	9	1046	1.2	785
実施例Q	2.8	0.8	2.1	2.1	16	7	1055	1.7	792
実施例R	2.9	0.5	1.5	1.4	16	9	1005	1.0	691
実施例S	2.9	0.5	1.5	1.4	16	8	1016	1.0	699
実施例6	5.1	0.5	1.6	2.5	16	8	1018	1.0	700
実施例7	5.4	0.5	1.6	2.5	16	6	1029	1.6	708
実施例8	3.4	1.4	9.1	4.6	10	7	936	0.4	644

[0051] [表2-3]

	構造						特性		
	Avg (D2/D1)	Avg D1	粒界反応相 面積/1000 μm^2	Avg D2	平均結晶粒径	Avg D3	強度 (MPa)	曲げ	kb (MPa)
		(μm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)			
実施例9	4.0	1.3	9.1	5.2	10	6	995	1.0	684
実施例T	4.0	1.3	14.8	5.2	10	6	987	1.3	679
実施例10	4.2	1.3	9.1	5.4	10	4	1007	1.1	692
実施例U	4.2	1.3	9.1	5.4	10	7	1015	1.1	698
実施例V	4.2	1.3	14.8	5.4	10	6	1023	1.8	703
実施例W	2.1	0.9	1.7	1.9	25	24	856	0	589
実施例X	2.7	0.8	1.7	2.1	25	21	1033	1.4	710
実施例Y	2.8	0.8	1.7	2.1	25	8	1042	1.9	716
実施例11	5.4	0.4	1.7	2.3	25	10	1047	1.8	720
実施例12	4.5	0.4	1.6	1.8	29	17	1083	2.2	745
実施例13	2.2	0.6	1.6	1.3	18	11	917	0.4	630
実施例14	2.7	1.8	13.3	4.8	6	5	1065	2.2	732
実施例Z	2.7	1.8	13.3	4.8	6	5	1080	2.4	743
実施例A'	2.7	1.8	5.3	4.8	15	13	1060	2.1	729
実施例15	2.7	0.8	2.1	2.0	14	8	1071	1.8	736
実施例16	2.7	0.8	2.2	2.1	15	9	1081	2.2	743
実施例17	2.8	0.8	2.2	2.2	14	7	1049	1.4	721

[0052]

[表2-4]

	構造						特性		
	Avg.(D ₂ /D ₁)	Avg.D ₁ (μ m)	粒界反応相 面積/1000 μ m ² (%)	Avg.D ₂ (μ m)	平均結晶粒径 (μ m)	Avg.D ₃ (μ m)	強度 (MPa)	曲げ	kb (MPa)
比較例1	3.0	2.1	17.4	6.2	40	23.7	990	1.5	680
比較例2	11.5	0.4	2.5	4.6	16	4.2	1061	2.9	729
比較例3	7.5	0.3	0.9	2.3	40	23.7	1049	2.4	721
比較例4	6.6	0.6	3.6	4.3	4	1.4	997	2.0	686
比較例5	20.3	0.6	11.1	13.0	16	5.4	1028	3.4	707
比較例6	18.5	0.8	17.4	15.5	40	23.7	1009	3.7	693
比較例7	7.3	0.7	4.0	4.7	4	1.5	970	4.2	667
比較例8	6.8	0.4	1.4	2.7	40	18	982	2.5	147
比較例9	6.5	0.4	2.5	2.6	25	15	1051	3.1	723
比較例10	6.4	0.8	10.9	5.1	25	12	972	2.5	146
比較例11	2.5	0.4	0.5	1.0	4	2.4	936	1.0	644
比較例12	1.3	0.8	17.8	1.0	4	2.4	956	1.2	657
比較例13	1.1	1.6	27.2	1.7	4	2.4	969	1.4	666
比較例A	6.1	0.42	1.4	2.57	40	30	849	0.8	488
比較例B	6.4	0.8	10.9	5.1	25	18	851	0.6	489

[0053] <考察>

従来例1～4は、Ti-Cu系の安定相が粒界で未固溶粒子としてCu母相中に散在する条件として、最終の溶体化処理と時効処理の間に冷間圧延を行った例である。この場合は、粒界反応相の成長は小さく、面積率も小さめであった。強度及び曲げ加工性のバランスも悪い。

実施例1～17は、最終の溶体化処理後に冷間圧延を行わずに時効処理を行った例である。実施例1～7は最終溶体化処理を820℃×60sに固定して時効処理及び最終圧延の条件を変化させた。いずれの実施例も強度と曲げ加工性のバランスが従来例に比べて顕著に向上していることが分かる。

また、実施例1～5又は実施例6～7より、最終圧延の圧下率が上昇するにつれてAvg(D₂/D₁)が上昇することが分かる。

実施例 8 ～ 10 は、最終溶体化処理を $800^{\circ}\text{C} \times 60\text{ s}$ とした例であり、実施例 1 ～ 7 に比べて平均粒径が小さくなった。実施例 11 ～ 12 では逆に最終溶体化処理の温度を高くしたので、実施例 1 ～ 7 に比べて平均粒径が大きくなった。

実施例 13 及び 14 から、Ti 濃度を上げると強度が上昇する傾向にあることが分かる。

実施例 15 ～ 17 は第三元素を添加した例である。第三元素を添加しても本発明の効果が維持されることが理解できる。

実施例 A ～ H は、第 1 次溶体化処理及び歪取焼鈍の何れも行わなかったが、強度と曲げ加工性のバランスに優れた本発明に係るチタン銅が得られた。但し、歪取焼鈍を行わなかったので、歪取焼鈍を行った例に比べて k_b 値は小さかった。

実施例 I ～ L は、歪取焼鈍を行わなかったが、強度と曲げ加工性のバランスに優れた本発明に係るチタン銅が得られた。同様に、 k_b 値は小さかった。

実施例 M は、実施例 5 に対して最終圧延の圧下率を 40% に高めた例であり、強度が若干向上した。

実施例 N ～ Q は、実施例 1 ～ 5 及び M に比べて歪取焼鈍時間を長めに行った例であり、同一圧下率で比べるとばね限界値が若干向上したことが分かる。

実施例 R 及び S は、時効処理を低温側で行った例であり、実施例 4 及び M に比べて粒界反応相の面積がそれぞれ減少したが、依然として強度と曲げ加工性のバランスは比較例に比べて優れている。

実施例 T は、実施例 9 に比べて時効処理を長時間行った例であり、粒界反応相の面積が増大したが、依然として強度と曲げ加工性のバランスは比較例に比べて優れている。

実施例 U は、実施例 9 に比べて最終冷間圧延の圧下率を高くした例であり、粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 がやや大きくなったが、依然として

強度と曲げ加工性のバランスは比較例に比べて優れている。

実施例Ⅴは、実施例 9 に比べて時効処理の時間が長く、最終冷間圧延の圧下率も高いが、依然として強度と曲げ加工性のバランスは比較例に比べて優れている。

実施例Ⅵ～Ⅷは、最終溶体化処理の温度を高温側で設定したため、平均結晶粒がやや大きくなったが、依然として強度と曲げ加工性のバランスは比較例に比べて優れている。

実施例Ⅸ及びⅩは Ti 濃度を 4.0 質量%とした例であるが、強度と曲げ加工性のバランスに優れた本発明に係るチタン銅が得られた。

比較例 1～8 は実施例と同様に最終の溶体化処理後に冷間圧延を行わずに時効処理を行った例であるが、いずれも熱処理条件及び/又は圧延条件が不適切であったために、強度及び曲げ加工性が十分に向上していない例である。

比較例 1 は溶体化処理温度及び時効温度が高すぎたため、粒界反応相が粗大化し、粒界反応相の面積率が大きく、結晶粒も大きかった。

比較例 2 は最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相及び結晶粒が扁平化した。

比較例 3 は最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相が扁平化した。溶体化処理温度が高いため、結晶粒が大きい。結晶粒が大きいので粒界面積が減少し、粒界反応相は小さくなり、同様の理由で粒界反応相の面積率は小さくなった。

比較例 4 は溶体化処理温度が低いため、結晶粒が小さくなり、また、最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相及び結晶粒が扁平化した。

比較例 5 は最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相及び結晶粒が扁平化した。また、時効温度が高すぎたため、粒界反応相が粗大化した。

比較例 6 は最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相及び結晶粒が扁平化した。また、溶体化処理温度及び時効温度が高すぎたため、粒界反応相が粗大化し、粒界反応相の面積率が大きく、結晶粒も大きかった。

比較例 7 は溶体化処理温度が低いため結晶粒が小さくなり、時効処理温度が高いため、粒界反応相が粗大化し、最終圧延における圧下率が高すぎたため、粒界反応相及び結晶粒が扁平化した。

比較例 8 は溶体化温度が高すぎたため結晶粒径が粗大化し、理想的な時効を行ったが、粒界に沿って反応相を形成したため粒界反応相が扁平化した。粒径が大きいのので時効処理中に粒界まで拡散する距離が長くなり、反応相への Ti 原子の供給が不足したことにより粒界反応相の面積率が低かった。

比較例 9 は時効処理温度が低かったため、 $Avg(D_2/D_1)$ が大きくなり粒界反応相の形状が不適切であり、曲げが劣化した。

比較例 10 は時効処理温度が高すぎたため、 $Avg D_2$ が大きくなり粒界反応相が粗大化した。

比較例 11 ~ 13 では溶体化処理温度を低く設定しながら時効処理温度を変化させた。結晶粒径が小さいのに加えて、粒界反応相の面積割合が不適切であった。

比較例 A は比較例 8 に対して最終冷間圧延における圧下率を小さくした例であるが、比較例 8 と同様に結晶粒径が粗大化し、 $Avg(D_2/D_1)$ も大きくなった。

比較例 B は比較例 10 に対して最終冷間圧延における圧下率を小さくした例であるが、依然として $Avg(D_2/D_1)$ が大きく、バランスの取れた特性は得られなかった。

符号の説明

- [0054] 11 粒界反応相に取り囲まれる最大円
12 粒界反応相を取り囲む最小円
13 粒界反応相を取り囲む結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円

請求の範囲

- [請求項1] Ti を 2.0～4.0 質量%含有し、残部銅及び不可避免の不純物からなる電子部品用銅合金であって、電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、結晶粒界に沿って析出した $Ti-Cu$ 系粒子を含む粒界反応相が存在し、個々の粒界反応相についての粒界反応相に取り囲まれる最大円の直径 D_1 に対する粒界反応相を取り囲む最小円の直径 D_2 の比 (D_2/D_1) の平均値 $Avg(D_2/D_1)$ が 1.0～6.0 であり、 D_1 の平均値 $Avg D_1$ が 0.4～2.0 μm であり、更に、粒界反応相が 1000 μm^2 の観察視野当たり 1.5～15% の面積を占める電子部品用銅合金。
- [請求項2] 電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、 D_2 の平均値 $Avg D_2$ が 1.0～5.0 μm である請求項1記載の銅合金。
- [請求項3] 電子顕微鏡による圧延方向に平行な断面の組織観察において、平均結晶粒径が円相当径で表して 5 μm 以上 30 μm 以下であり、粒界反応相を取り囲む各結晶粒について該結晶粒の粒界に取り囲まれる最大円の直径 D_3 の平均値 $Avg D_3$ が、 $Avg D_2 < Avg D_3$ である請求項1又は2記載の銅合金。
- [請求項4] 第3元素群として Mn 、 Fe 、 Mg 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 V 、 Nb 、 Mo 、 Zr 、 Si 、 B 及び P よりなる群から選択される1種又は2種以上を合計で 0～0.5 質量%含有する請求項1～3何れか一項記載の銅合金。
- [請求項5] 請求項1～4何れか一項記載の銅合金からなる伸銅品。
- [請求項6] 請求項1～4何れか一項記載の銅合金を備えた電子部品。
- [請求項7] 請求項1～4何れか一項記載の銅合金を備えたコネクタ。
- [請求項8] Ti を 2.0～4.0 質量%含有し、随意的な第3元素群として Mn 、 Fe 、 Mg 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 V 、 Nb 、 Mo 、 Zr 、 Si 、 B 及び P よりなる群から選択される1種又は2種以上を合計で 0～0

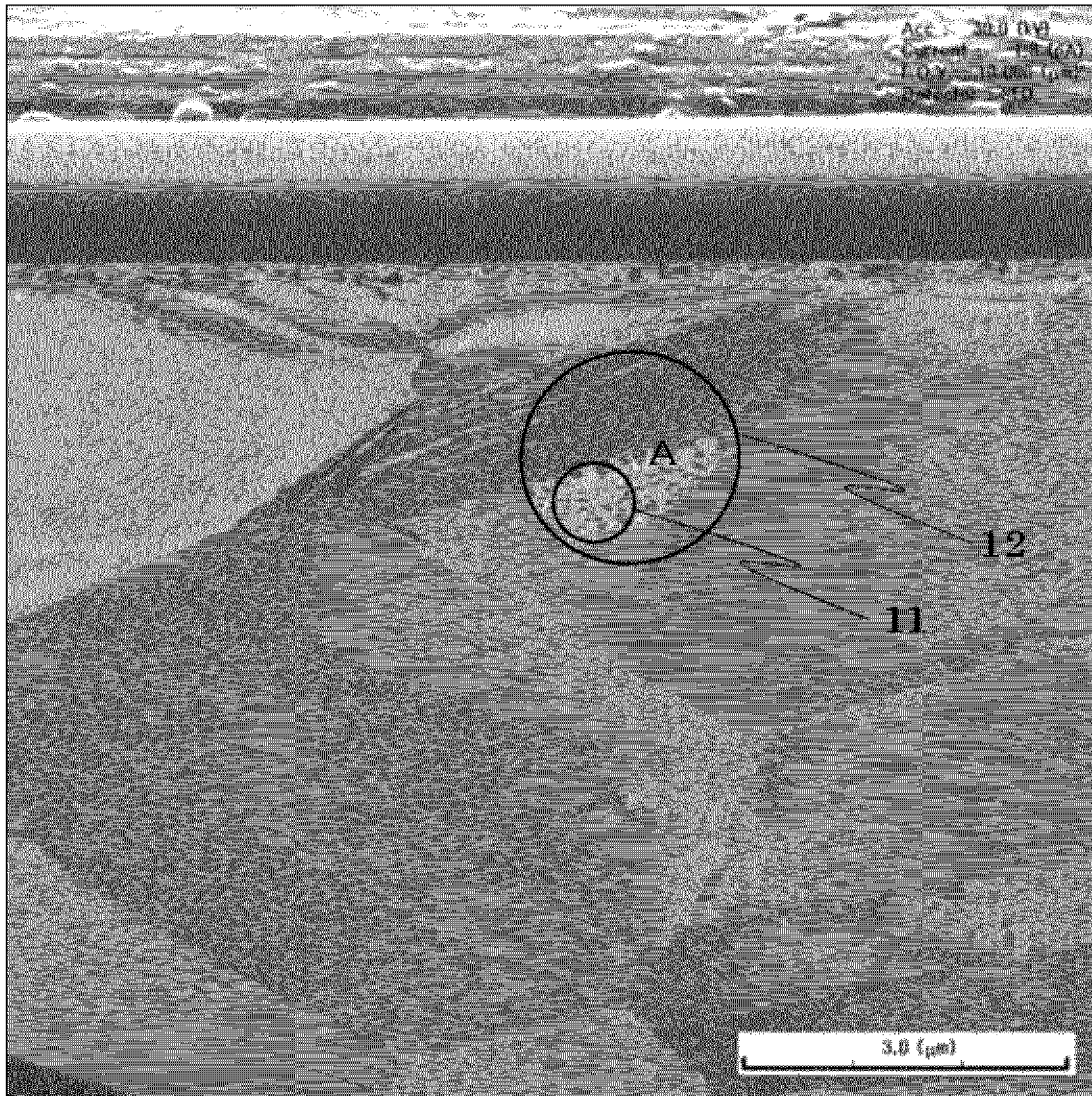
． 5 質量％含有し、残部銅及び不可避免的不純物からなる銅合金素材に対して、730～880℃でTiの固溶限が添加量と同じになる温度以上に加熱する溶体化処理を行い、

溶体化処理に続いて、材料温度400～500℃で0.1～20時間加熱する時効処理を行い、

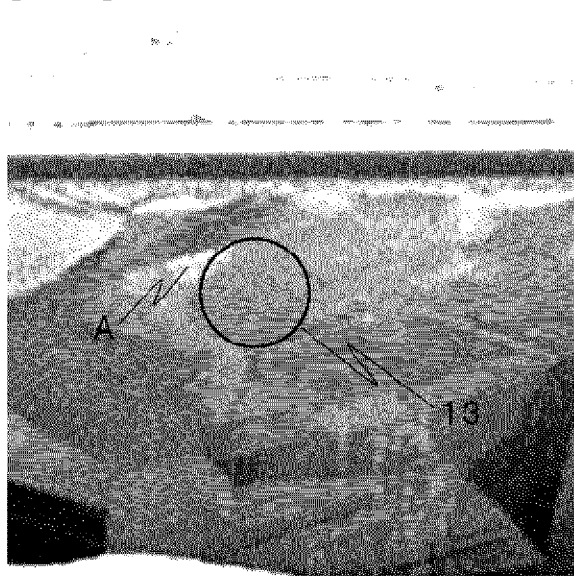
時効処理に続いて、圧下率0～40％の冷間圧延を行うことを含む、

電子部品用銅合金の製造方法。

[図1-1]



[図1-2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2004-160543 A (Mitsubishi Materials Corp.), 10 June 2004 (10.06.2004), claims; paragraphs [0001], [0002], [0017] to [0030] (Family: none)	1-8
X	JP 2008-95186 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraphs [0001], [0026], [0031], [0034] & US 2009/0202861 A1 & WO 2008/032784 A1 & CN 101535512 A	1-3, 5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2011 (06.01.11)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-283142 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 60-114542 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 June 1985 (21.06.1985), entire text & US 4599119 A	1-8
A	JP 2005-344143 A (Nikko Metal Manufacturing Co., Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), entire text & US 2006/0011275 A1 & CN 1704492 A	1-8
A	JP 2007-270267 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/00-9/10, C22F1/08, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-160543 A（三菱マテリアル株式会社）2004.06.10, 【特許 請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0017】－【0030】 （ファミリーなし）	1-8
X	JP 2008-95186 A（古河電気工業株式会社）2008.04.24, 【0001】、 【0026】、【0031】、【0034】 & US 2009/0202861 A1 & WO 2008/032784 A1 & CN 101535512 A	1-3, 5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相澤 啓祐

4 K

4 0 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 請求項の番号
A	JP 2006-283142 A (日鉱金属株式会社) 2006. 10. 19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 60-114542 A (日本碍子株式会社) 1985. 06. 21, 全文 & US 4599119 A	1-8
A	JP 2005-344143 A (日鉱金属加工株式会社) 2005. 12. 15, 全文 & US 2006/0011275 A1 & CN 1704492 A	1-8
A	JP 2007-270267 A (日鉱金属株式会社) 2007. 10. 18, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8